KINETISCHE UND THERMODYNAMISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR SELBSTASSOZIATION KATIONISCHER FARBSTOFFE IN WÄSSRIGER LÖSUNG UNTER HOHEN DRÜCKEN MIT DER KABEL-TEMPERATURSPRUNGMETHODE

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

WEERD OHLING

aus Emden

Bochum, Oktober 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549228_0006

KINETISCHE UND THERMODYNAMISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR SELBSTASSOZIATION KATIONISCHER FARBSTOFFE IN WÄSSRIGER LÖSUNG UNTER HOHEN DRÜCKEN MIT DER KABEL-TEMPERATURSPRUNGMETHODE

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

WEERD OHLING

aus Emden

Bochum, Oktober 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
	Zusammenfassung	I
	Verzeichnis der verwendeten Symbole	IV
1.	Einleitung	1
2.	Druckabhängigkeit chemischer Reaktionen in Lösungen	9
2.1	Einfluß des Druckes auf chemische Gleichgewichte in Lösungen	9
2.2	Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen	11
3.	Messung schneller Reaktionen in Lösungen	15
3.1	Diffusionskontrollierte Reaktionen	15
3.2	Meßmethoden	19
3.3	Entladung eines Koaxialkabels	22
3.4	Zeitlicher Verlauf des Druckes	29
3.5	Theorie der chemischen Relaxation	30
3.6	Auswertung spektralphotometrischer Messungen an Selbstassoziationsgleichgewichten nach einer Methode von Ghosh	36
3.7	Auswertung spektralphotometrischer Messungen an Selbstassoziationsgleichgewichten auf der Grundlage eines Aggregationsmodells von Robinson et al.	39
3.8	Auswertung der Relaxationsexperimente	49
4.	Experimentelles	55
4.1	Hochdruck-Kabel-Temperatursprungapparatur	55

Seite

4.2	Hochdruckautoklav für spektralphotometrische Untersuchungen	69
4.3	Testmessungen	71
4.4	Eichung der Temperatursprungzelle	73
4.5	Substanzen und ihre Reinigung	76
4.6	Ausführung der Messungen	78
5.	Dichtemessungen	81
5.1	Apparatur und Methode	81
5.2	Ergebnisse	84
6.	Meßergebnisse und Diskussion	87
6.1	Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	87
6.2	Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	97
6.3	Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und der Reaktionsvolumina der Einzelschritte	109
6.4	Diskussion der Ergebnisse	114
6.4.1	Vergleichende Betrachtung der Meßergebnisse	114
6.4.2	Diskussion der Volumenänderungen während der Reaktionen	121
	Literaturverzeichnis	130

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Druckabhängigkeit der Selbstassoziation ("stacking"-Reaktion) von kationischen Farbstoffen in wäßriger Lösung. Es wurden die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der folgenden fünf Systeme bei Drücken von 5 bis 200 MPa gemessen:

1. Pyronin G in H_2O (I = 1,0 mol kg^{-1} (NaCl)), T = 20°C
2. Pyronin G in H_2O/5% MeOH (I = 1,0 mol kg^{-1}), T = 20°C
3. Pyronin G in H_2O/10% MeOH (I = 1,0 mol kg^{-1}), T = 20°C
4. Pyronin G in H_2O (I = 1,0 mol kg^{-1}), T = 30°C
5. Methylenblau in H_2O (I = 1,5 mol kg^{-1} (KNO_3)), T = 20°C.

Die Gleichgewichtskonstanten wurden spektralphotometrisch in einer optischen Hochdruckmeßzelle bestimmt. Die Auswertung der erhaltenen Spektren in Abhängigkeit von der Konzentration beim jeweiligen Druck erfolgte nach den Methoden von Ghosh[74] und von Robinson et al.[10], wobei die letztere Methode das Auftreten höherer Aggregate bei der Assoziation der Farbstoffe stärker berücksichtigt.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Selbstassoziationsreaktionen wurden in einer Hochdruck-Kabel-Temperatursprungapparatur gemessen. Diese von K.G. Liphard entwickelte Apparatur wurde im Rahmen dieser Arbeit in einigen wesentlichen Punkten verbessert. Der Unterschied zu herkömmlichen Temperatursprunganlagen besteht in der Verwendung eines Koaxialkabels anstelle von Kondensatoren als Energiespeicher. Hierdurch werden wesentlich kürzere Aufheizzeiten ermöglicht. Die Aufheizzeit der

Apparatur beträgt etwa 100 ns. Diese kurzen Zeiten sind für die Untersuchung von "stacking"-Reaktionen notwendig, da ihre Relaxationszeiten im Mikrosekundenbereich oder sogar darunter liegen. Die erhaltenen Relaxationskurven sind jedoch nicht rein exponentiell, da es sich bei den untersuchten Reaktionen um Systeme aus gekoppelten Gleichgewichten handelt. Man erhält deshalb Relaxationsspektren mit mehreren ähnlichen Relaxationszeiten, die sich jedoch mit Hilfe des Konzeptes der mittleren Relaxationszeit τ^* auswerten lassen. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus den gemessenen mittleren Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Konzentration bei verschiedenen Drücken von 5 bis 150 MPa erfolgte nach der Methode von Robinson et al.[10,11].

Aus der Druckabhängigkeit der Gleichgewichts- und der Geschwindigkeitskonstanten wurden die Reaktions- bzw. die Aktivierungsvolumina berechnet. Die Assoziationskonstanten nehmen für alle untersuchten Systeme mit dem Druck zu, so daß alle Reaktionsvolumina stark negativ sind (- 9,0 bis - 15,1 $cm^3\ mol^{-1}$). Die Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion k_1 sind nahe an der diffusionskontrollierten Grenze von $4 \cdot 10^9$ $kg\ mol^{-1}s^{-1}$. Der Druckeinfluß auf die Hinreaktion ist bei Methylenblau und Pyronin G bei 20°C in Wasser als Lösungsmittel nur schwach ausgeprägt, so daß ein Aktivierungsvolumen von ungefähr 0 $cm^3\ mol^{-1}$ resultiert, während bei höherer Temperatur und bei Zusatz von Methanol die Hinreaktion durch Druck begünstigt wird, was sich in einem negativen Aktivierungsvolumen $\Delta V_f^{\ddagger}$ zeigt. Die Geschwin-

digkeitskonstanten für die Rückreaktion k_{-1} nehmen alle mit steigendem Druck ab, so daß positive Aktivierungsvolumina $\Delta V_r^{\neq}$ (+ 4,3 bis + 13,3 $cm^3\ mol^{-1}$) für alle untersuchten Systeme resultieren.

Die Messung der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten liefert nur Reaktionsvolumina der Bruttoreaktion. Mit Hilfe der Theorie diffusionskontrollierter Reaktionen von Debye[43] und Eigen[41] und den gemessenen Brutto-Geschwindigkeitskonstanten lassen sich dann noch die Reaktionvolumina für die Zwischenschritte der Reaktion berechnen. Die Reaktionsvolumina für die Bildung des Begegnungskomplexes betragen in allen Fällen ca. - 1,5 $cm^3\ mol^{-1}$, so daß der zweite Reaktionsschritt, in dem sich der Begegnungskomplex in die endgültige Dimerkonfiguration umwandelt, den größten Beitrag zu den Brutto-Reaktionsvolumina liefert.

Die erhaltenen Volumenprofile der Reaktionen werden diskutiert, wobei auf die Rolle hydrophober und dispersiver Wechselwirkungen und besonders auf die des Lösungsmittels Wasser für die Assoziation der Farbstoffionen eingegangen wird.

Verzeichnis der verwendeten Symbole

A	Symbol für freie Monomere
A_2, A_n	Symbol für Dimere bzw. höhere Aggregate aus n Monomereinheiten
A	Absorbanz
ΔA	Relaxationsamplitude
a	Reaktionsabstand: - im Begegnungskomplex (Debye) - im Assoziat (Robinson)
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
B_o, B_1, B'_o, B'_1, B'_2	Konstanten der Haywardgleichungen
C, C'	Kapazität bzw. Kapazität pro Länge des Kabels
c	molale Konzentration
$\bar{c}$	Gleichgewichtskonzentration
c^o	Einwaagekonzentration
c	Lichtgeschwindigkeit
c_p	spezifische Wärmekapazität
D_A	Diffusionskoeffizient der Monomeren
d	Schichtdicke
e_o	Elementarladung
ε	Dielektrizitätszahl
ε	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
ε_m, ε_d, ε_{st}	molare dekadische Absorptionskoeffizienten der Monomeren, Dimeren und der höheren Aggregate
ε^*	scheinbarer molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
ε^*_m, ε^*_d	scheinbare molare dekadische Absorptionskoeffizienten der Monomeren und Dimeren

ε_o	elektrische Feldkonstante = $8{,}859 \cdot 10^{-12}$ A s $V^{-1} m^{-1}$
Δf	Frequenzbandbreite in Hz
G, G'	Querwiderstand des Koaxialkabels bzw. Querwiderstand pro Länge des Kabels
ΔG^o	Änderung der molaren Gibbsenergie
ΔG^o_{st}	Beitrag zur Änderung der molaren Gibbsenergie von kurzreichweitigen "stacking"-Wechselwirkungen
$\Delta G^o_{el,n}$	Beitrag der elektrostatischen Wechselwirkungen
γ	Aktivitätskoeffizient
ΔH	Reaktionsenthalpie
$\Delta H^{\neq}$	Aktivierungsenthalpie
h	Planck'sches Wirkungsquantum
I	Strom
I, I_o	Lichtintensität von Meß- bzw. Referenzstrahl
i	Photostrom
K	Gleichgewichtskonstante
K	Gleichgewichtskonstante bei konstanter Ionenstärke (anstelle von K'_m)
K_m	Gleichgewichtskonstante bei unendlicher Verdünnung
K'_m	Gleichgewichtskonstante bei konstanter Ionenstärke
$K^{\neq}$	Gleichgewichtskonstante für die Bildung des aktivierten Komplexes
K_o	Gleichgewichtskonstante für den Begegnungsschritt ("outer-sphere"-Komplex)
K_d	Gleichgewichtskonstante für den zweiten Reaktionsschritt (Bildung des Dimeren)
K_a	Kathodenempfindlichkeit in μA lm^{-1}
K_H, K'_H	Kompressionsfaktoren in den Haywardgleichungen
K_{12}, K_{23}	Dimerisierungs-, Trimerisierungskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante

k_1, k_{-1}	Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- bzw. Rückreaktion
$k_{12}, \cdots, k_{32}$	Geschwindigkeitskonstanten der Einzelschritte
k_B	Boltzmannkonstante
$\varkappa$	Transmissionskoeffizient
$\varkappa$	isotherme Kompressibilität
L, L'	Induktivität bzw. Induktivität pro Länge des Kabels
l	Kabellänge
λ	Wellenlänge
μ	Permeabilität
μ_o	Induktionskonstante = $1{,}256 \cdot 10^{-6}$ V s $A^{-1}m^{-1}$
N_A	Avogadrozahl
ν	stöchiometrischer Faktor
p	Druck in MPa
p_o	Anfangsdruck bei den pVT-Messungen
$\prod_i \gamma_i$	Aktivitätsprodukt
R	Gaskonstante
R, R'	Widerstand bzw. Widerstand pro Länge des Kabels
R_L	Lastwiderstand
R_l	Ladewiderstand
r	Reflexionsfaktor
r	Ionenradius
r, $\bar{r}$	dimensionslose Parameter (Brouillard)
r_a, r_i	Innendurchmesser des Außenleiters, Außendurchmesser des Innenleiters
ϱ	Dichte
s	dimensionsloser Parameter (Robinson) = $K_{12} \cdot c_m$
S/N	Signal-Rausch-Verhältnis

σ	Abschirmungsfaktor
T	Temperatur
t	Zeit
t_o	Laufzeit einer Welle im Kabel
τ	Relaxationszeit
τ^*	mittlere Relaxationszeit
τ	Zeitkonstante
τ_m	Zeitkonstante der Apparatur
U	Spannung
U_o	Ladespannung des Kabels
V	Volumen
V_{eff}	effektives Volumen der Meßzelle
ΔV_{gem}	gemessene Volumenänderung bei pVT-Messungen
ΔV_{Hg}	Volumenänderung des Quecksilbers
ΔV_{Zelle}	Volumenänderung der pVT-Meßzelle
ΔV^o	Standardreaktionsvolumen
ΔV	Reaktionsvolumen bei konstanter Ionenstärke
$\Delta V^{\neq}$	Aktivierungsvolumen
ΔV_o	Volumenänderung bei der Bildung des Begegnungskomplexes
ΔV_d	Volumenänderung während des zweiten Reaktionsschrittes (Bildung des Dimeren)
ΔV_{el}	Volumenänderung auf Grund elektrostriktiver Effekte
ΔV_{trans}	Volumenänderung beim Übergang unpolarer Moleküle vom unpolaren in ein polares Medium
ΔV^{HI}	Volumenänderung auf Grund hydrophober Effekte
v	Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entladungswelle im Kabel

Φ_v	Lichtstrom in lm
Z_L	Wellenwiderstand
z	Ladungszahl
ω	Kreisfrequenz

Indices

m	Monomer
d	Dimer
n	Multimer aus n Monomereinheiten
f	Hinreaktion
r	Rückreaktion
i	Komponente i

1. Einleitung

Molekulare Aggregation in wäßriger Lösung besitzt eine große Bedeutung in weiten Bereichen der Biochemie[1] und der Farbstoffchemie[2,3].

Ein wichtiges Beispiel für dieses Phänomen stellt die Doppelhelix-Struktur der Nucleinsäuren dar. Diese wird hauptsächlich durch zwei Wechselwirkungsbeiträge stabilisiert, zum einen durch Wasserstoffbrücken zwischen komplementären Purin- und Pyrimidinbasen und zweitens durch die sogenannten Stapelwechselwirkungen (engl. "stacking") zwischen benachbarten Basenpaaren. Mit der letzteren Art der Wechselwirkung, die den Hauptbeitrag zur Struktur der Nucleinsäuren liefert, wird sich die vorliegende Arbeit beschäftigen. Weitere Beispiele für diese Art molekularer Aggregation im Bereich der Biochemie findet man beim strukturellen Aufbau der Enzyme und Membranen, beim Enzym-Substrat-Komplex sowie bei der Photosynthese in Pflanzenzellen, um nur noch einige zu nennen.

Von großer praktischer Bedeutung ist der analoge Prozeß der Assoziation von Farbstoffen zum Beispiel für die Färbung von Textilien oder die photographische Sensibilisierung von Silberhalogenidteilchen. Der Adsorption von Farbstoffen an Makromolekülen oder der Selbstassoziation von Farbstoffen an der Oberfläche von Kolloidteilchen liegen grundsätzlich ähnliche Phänomene zugrunde. In der Farbstofflasertechnologie kommt der Unterdrückung der Selbstassoziation der Laserfarbstoffe durch Zusatz von oberflächenaktiven Sustanzen eine

besondere Bedeutung zu[4].

Über die treibende Kraft dieser "stacking"-Reaktionen gibt es bis heute sehr kontroverse Diskussionen. Einige Autoren halten hydrophobe Wechselwirkungen[5,6,7,8] für die Hauptursache, während andere Wasserstoffbrücken[9] oder Dispersionskräfte[10,11] favorisieren.

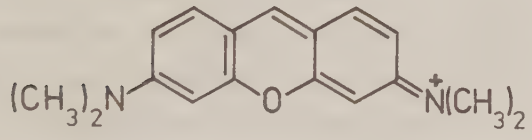
Als einfache Modellsubstanzen für die Untersuchung dieser Phänomene werden nach einem Vorschlag von Hammes[12] hauptsächlich kationische Farbstoffe wie Acridin Orange, Methylenblau, Proflavin, Pyronin G und Thionin, um nur die wichtigsten zu nennen, verwendet. Bei diesen Farbstoffen handelt es sich um organische Ionen mit einer Molmasse um 300 g mol^{-1}. Sie zeichnen sich besonders durch zwei Eigenschaften aus:

1. starke Absorption elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Bereich (400 - 700 nm) und
2. geringe Löslichkeit in Wasser.

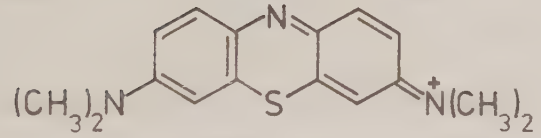
Beide Phänomene finden ihre Erklärung in der Struktur dieser Ionen, nämlich in dem Vorhandensein einer oder mehrerer gut solvatisierter hydrophiler Gruppen (auxochrome Gruppen, in der Regel Aminogruppen) in Verbindung mit einem oft nahezu planaren ungesättigten System, dem Chromophor. Dieser hydrophobe Teil des Moleküls begünstigt die molekulare Aggregation, die dann bei höherer Konzentration zur Ausfällung des Farbstoffes führt.

Zu dieser Substanzklasse gehören die beiden in dieser

Arbeit untersuchten Stoffe Methylenblau (MB) und Pyronin G (PG), deren Strukturformeln in der Abbildung 1 dargestellt sind.



Pyronin G



Methylenblau

Abb. 1: Strukturformeln der Kationen von Pyronin G und Methylenblau

Diese Farbstoffe besitzen in organischen Lösungsmitteln eine Absorptionsbande mit einem Absorptionskoeffizienten in der Größenordnung von 10^5 dm^3 $mol^{-1}cm^{-1}$ [13] mit einer Schulter an der kürzerwelligen Seite. In wäßriger Lösung ergibt sich jedoch ein ganz anderes Bild. Wie viele andere Farbstoffe auch, zeigen sie ab einer bestimmten Konzentration eine negative Abweichung vom Beer'schen Gesetz, das heißt, man findet eine Abweichung von der Linearität bei der Auftragung der Absorbanz gegen die Konzentration.

Im einzelnen zeigen sich im Spektrum folgende Veränderungen: Mit steigender Konzentration verliert die ursprüngliche Bande (M-Bande), die dem monomeren Farbstoffion zugeordnet wird, an Intensität und eine neue Bande an der kürzerwelligen Seite - Blauverschiebung um ca. 40 - 50 nm - erscheint. Sie wird D-Bande genannt und dem dimeren Farbstoffassoziat zugeordnet. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration tritt noch eine dritte, zu noch kürzerer Wellenlänge - weitere 10 bis 20 nm - verschobene Bande oder Schulter (H-Bande) auf, die höheren Aggregaten zugeschrieben wird. Diese spektralen Veränderungen sind reversibel bezüglich der Variation verschiedener Parameter wie Konzentration, Temperatur, Druck und Ionenstärke.

Auf einen Zusammenhang zwischen diesen spektralen Veränderungen und der Selbstassoziation der Ionen wurde zuerst von Sheppard[14] hingewiesen, obwohl die Hypothese, daß viele Farbstoffe in wäßriger Lösung Assoziate bilden, schon viel früher aufgestellt worden war[15].

Abbildung 2 zeigt einige Spektren von Methylenblau in Abhängigkeit von der Konzentration bei 20°C, 5 MPa und einer Ionenstärke von 1,5 mol kg^{-1}. Wie man sieht, wird der scheinbare Absorptionskoeffizient des Monomeren ε_m^* bei 665 nm mit wachsender Konzentration kleiner, während der des Dimeren ε_d^* bei 610 nm zunimmt. Bei kleinen Konzentrationen ist zwischen den beiden Banden ein isosbestischer Punkt zu erkennen, der auf das Vorhandensein von nur zwei Spezies, entsprechend dem Gleichgewicht

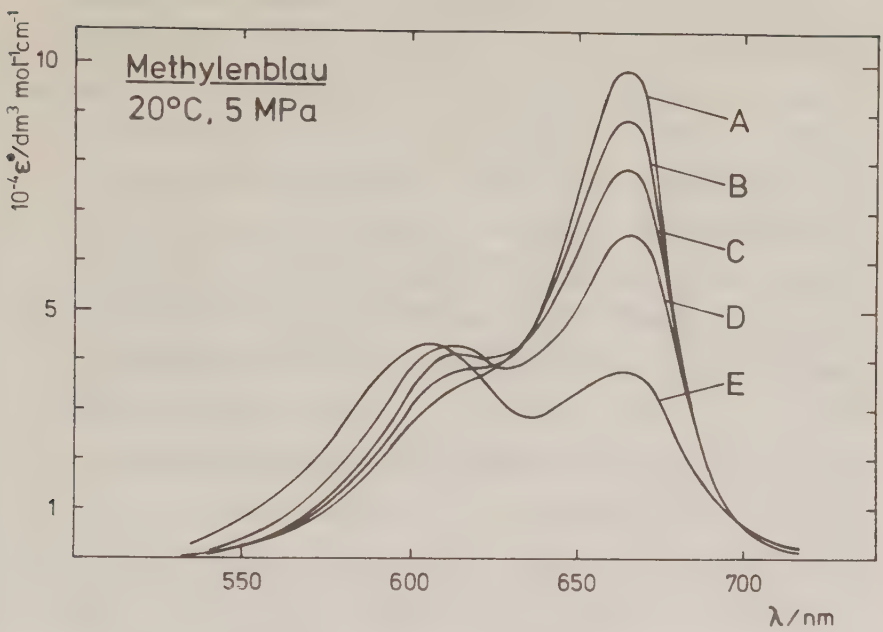


Abb. 2: Spektren von Methylenblau in wäßriger Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration: A - ∞ verdünnt, B - $2 \cdot 10^{-6}$ mol kg^{-1}, C - $5 \cdot 10^{-6}$ mol kg^{-1}, D - $1 \cdot 10^{-5}$ mol kg^{-1}, E - $6 \cdot 10^{-5}$ mol kg^{-1}.

$$2\ MB^{+} \rightleftharpoons (MB)_2^{2+}, \qquad (1.1)$$

hinweist. Bei höheren Konzentrationen tritt kein isosbestischer Punkt mehr auf, dafür erscheint noch eine H-Schulter, die höheren Aggregaten zugeordnet werden muß[16]. Pyronin G zeigt ein entsprechendes spektrales Verhalten.

Die Teilchen können sich prinzipiell auf zwei verschiedene Arten zusammenlagern, entweder flach aufeinander ("sandwich") oder mit den funktionellen Gruppen zueinander

("end-on"). Diese beiden Möglichkeiten lassen sich jedoch spektroskopisch leicht unterscheiden, da ihre angeregten Zustände verschieden sind. Der angeregte Zustand im Monomeren spaltet im Dimeren auf in einen mit einem parallelen und einen mit einem antiparallelen Übergangsmoment. Bei dem "sandwich"-Dimeren liegt der angeregte Zustand mit dem parallelen Übergangsmoment energetisch höher, man erhält also im Spektrum eine Blauverschiebung, beim "end-on"-Dimeren ist es umgekehrt[17] (siehe hierzu Abbildung 3). Daraus folgt, daß es sich bei den Assoziaten von Methylenblau und Pyronin G um "sandwich"-Aggregate handeln muß.

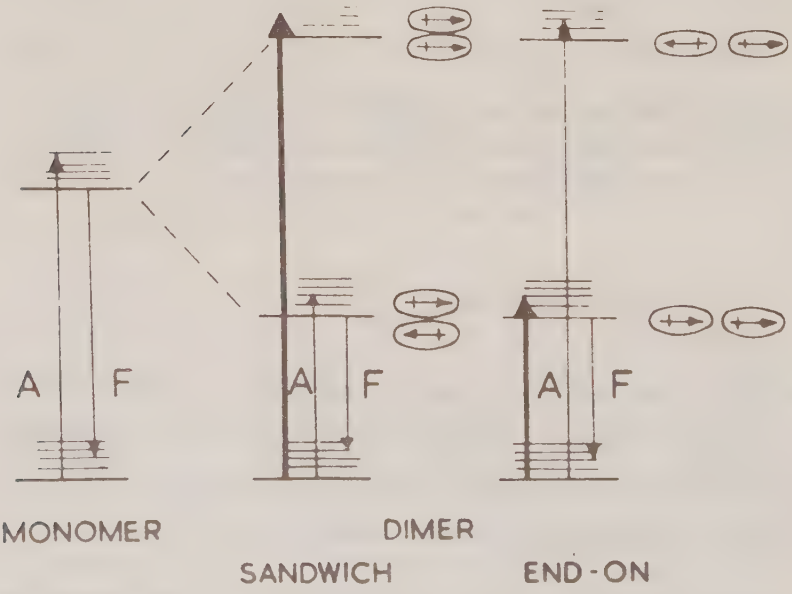


Abb. 3: Energieniveaus bei der Dimerisierung von kationischen Farbstoffen (aus [2]): A = Absorption, F = Fluoreszenz

Zur Bestimmung des Assoziationsgrades der Farbstoffe in wäßriger Lösung wurden bisher viele Untersuchungsmethoden angewendet. Eine Übersicht geben Duff und Giles in ihrem Reviewartikel[2]. Neben den spektroskopischen Untersuchungen, wie Absorptionsspektroskopie und NMR, die den größten Anteil haben, werden noch die Lichtstreumethode, Methoden, die auf den Diffusionseigenschaften basieren (Bestimmung des Diffusionskoeffizienten[18], Polarographie[19]) sowie die Leitfähigkeitsmessung[20] herangezogen, um nur die wichtigsten zu nennen.

Obwohl über den Assoziationsgrad und andere makroskopisch meßbare Phänomene mittlerweile weitgehend Übereinstimmung in der Literatur herrscht, wird, wie schon erwähnt, über die Triebkraft der Aggregation und die Natur der Bindung in den Assoziaten bis heute noch kontrovers diskutiert, wobei vor allem die Frage nach der Rolle des Lösungsmittels Wasser eine herausragende Rolle spielt.

Wichtige Untersuchungen zur Klärung dieser Fragen sind unter anderem die Bestimmung der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten dieser Assoziationsgleichgewichte. Die Bestimmung von Assoziationskonstanten bei Normaldruck wurde bisher intensiv durchgeführt, eine Übersicht findet man bei [2,21]. Hochdruckuntersuchungen sind dagegen recht selten. Pörschke und Eggers[22] berichten von Messungen bis 20 MPa an N^6,N^9-Dimethyladenin, Gaarz und Lüdemann[23] bis 150 MPa an 9-Methylpurin sowie Suzuki und Tsuchiya[9] bis 450 MPa an Methylenblau und Rhodamin B.

Informationen zum Verständnis des Reaktionsmechanismus lassen sich jedoch hauptsächlich durch Messung der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten gewinnen. Da die zu behandelnden Reaktionen nahezu diffusionskontrolliert, also extrem schnell, ablaufen, ist man bei ihrer Untersuchung auf Relaxationsmethoden angewiesen. Alle bisher bekannten kinetischen Messungen an "stacking"-Reaktionen fanden, da die Hochdruck-Relaxationsmeßtechnik bis heute nicht sehr weit entwickelt ist, ausschließlich unter Normaldruck statt. Es wurden unter anderem die Reaktionsgeschwindigkeit der Selbstassoziation von Methylenblau[24], Acridin Orange[11,25,26,27], Thionin[28,29], Proflavin[30,31] sowie N^6,N^9-Dimethyladenin[22] untersucht. Daneben gibt es noch einige Messungen von Anlagerungsreaktionen kationischer Farbstoffe an hochmolekulare Stoffe wie DNA und künstliche Polyelektrolyte (siehe dazu [21]).

Ziel dieser Arbeit ist es, die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Selbstassoziation von Methylenblau und Pyronin G zu untersuchen, um so Informationen über den Übergangszustand und damit über den Mechanismus der Reaktion zu gewinnen. Dazu werden die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der Selbstassoziation der Farbstoffe in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Lösungsmittel (durch Zusatz von Methanol) bestimmt. Der Zusatz von Methanol soll unter anderem bewirken, die Aggregation über den Dimerzustand hinaus zurückzudrängen.

2. Druckabhängigkeit chemischer Reaktionen in Lösungen

2.1 Einfluß des Druckes auf chemische Gleichgewichte in Lösungen

Am Beispiel eines einfachen chemischen Systems, und zwar an dem Selbstassoziationsgleichgewicht, mit dem sich diese Arbeit beschäftigt, soll der Einfluß des Druckes auf ein chemisches Gleichgewicht erläutert werden:

$$A + A \rightleftharpoons A_2 . \qquad (2.1)$$

Da es sich um eine Reaktion in Lösung handelt, ist die Gleichgewichtskonstante durch die folgende Beziehung gegeben

$$K_m = \frac{c_{A_2}}{c_A^2} \cdot \frac{\gamma_{A_2}}{\gamma_A^2} = K_m' \cdot \prod_i \gamma_i , \qquad (2.2)$$

mit der Konzentration c_i in mol kg^{-1}. K_m ist bezogen auf die unendlich verdünnte Lösung, während K_m' die Gleichgewichtskonstante bei konstanter Ionenstärke bedeutet. Ihr Wert ändert sich mit Variation des Aktivitätsproduktes $\prod_i \gamma_i$. Über den Zusammenhang der Gleichgewichtskonstanten in verschiedenen Konzentrationsmaßen siehe [32,33].

Da die Gleichgewichtskonstante K über die grundlegende Beziehung

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \qquad (2.3)$$

mit thermodynamischen Größen verknüpft ist und die Ableitung der molaren Gibbs-Energie ΔG° nach dem Druck das sogenannte Reaktionsvolumen ΔV° ergibt

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial p}\right)_T = -RT\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = \Delta V^\circ, \qquad (2.4)$$

erhält man aus der Druckabhängigkeit von K_m bei konstanter Temperatur

$$-RT\left(\frac{\partial \ln K_m}{\partial p}\right)_T = V_{A_2}^\infty - 2\,V_A^\infty \equiv \Delta V^\infty . \qquad (2.5)$$

ΔV^∞ ist die Differenz der partiellen molaren Volumina der Produkte und der Ausgangsstoffe bei unendlicher Verdünnung.

In der Praxis ist es oft schwierig, exakte Angaben über die Aktivitätskoeffizienten, vor allem von organischen Komponenten, zu erhalten. Außerdem ist man bei Temperatursprungexperimenten in der Regel darauf angewiesen, bei einer endlichen Salzkonzentration zu arbeiten. Man mißt deshalb normalerweise die Gleichgewichtskonstanten bei konstanter Ionenstärke, die durch Zusatz eines Fremdelektrolyten, der an der Reaktion nicht teilnimmt, eingestellt wird. Da für die Druckabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten gilt[34]

$$RT\left(\frac{\partial \ln \prod_i \gamma_i}{\partial p}\right)_T = (V_{A_2} - V_{A_2}^\infty) - 2\,(V_A - V_A^\infty), \qquad (2.6)$$

wobei V_{A_2} und V_A die partiellen Molvolumina der Komponenten A_2 und A bei der eingestellten Ionenstärke bedeuten,

erhält man für die Druckabhängigkeit von K'_m das Reaktionsvolumen bei konstanter Ionenstärke ΔV:

$$- RT\left(\frac{\partial \ln K'_m}{\partial p}\right)_T = V_{A_2} - 2\,V_A \equiv \Delta V. \qquad (2.7)$$

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden alle Gleichgewichtskonstanten bei konstanter Ionenstärke K'_m, da nur noch solche vorkommen, mit K bezeichnet.

2.2 Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Nach der Theorie des Übergangszustandes[35] verläuft eine chemische Reaktion über einen aktivierten Komplex, einen Zustand maximaler Energie. Die Selbstassoziationsreaktion kann man dann folgendermaßen formulieren:

$$A + A \underset{}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} A\cdots A^{\ddagger} \longrightarrow A_2 . \qquad (2.8)$$

Unter der Annahme eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen dem aktivierten Komplex und den Ausgangsstoffen, die wegen der hohen Geschwindigkeit der Reaktion nicht unproblematisch ist, läßt sich eine Konstante $K^{\ddagger}$ definieren:

$$K^{\ddagger} \equiv \frac{c_{A\cdots A^{\ddagger}}}{c_A^{\,2}} . \qquad (2.9)$$

Sie ist mit der Geschwindigkeitskonstanten k der Hinreaktion über die folgende Beziehung, die sich aus der statistischen

Thermodynamik ableitet, verknüpft

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \cdot K^{\ddagger}. \qquad (2.10)$$

Der Transmissionsfaktor χ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der der aktivierte Komplex zum Produkt weiterreagiert. Er beträgt in der Regel ungefähr 1. Die Lebensdauer des aktivierten Komplexes beträgt $h/k_B T$.

Unter der Voraussetzung, daß k und $K^{\ddagger}$ in demselben druckunabhängigen Konzentrationsmaß, wie Molenbruch oder Molalität, angegeben werden und daß der Transmissionskoeffizient druck- und temperaturunabhängig ist, erhält man analog den thermodynamischen Beziehungen für ein chemisches Gleichgewicht für die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

$$- RT \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = - RT \left(\frac{\partial \ln K^{\ddagger}}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial p} \right)_T$$

$$= V_{A \cdots A^{\ddagger}} - 2 V_A$$

$$= \Delta V^{\ddagger} . \qquad (2.11)$$

Größe und Vorzeichen dieser sogenannten Aktivierungsvolumina $\Delta V^{\ddagger}$ lassen Rückschlüsse auf die Struktur und die Eigenschaften des Übergangszustandes und damit oft auf den Reaktionsmechanismus zu.

Üblicherweise wird das Aktivierungsvolumen als Summe

zweier Terme dargestellt[36]:

$$\Delta V^{\ddagger} = \Delta_1 V^{\ddagger} + \Delta_2 V^{\ddagger}. \qquad (2.12)$$

Der erste Anteil $\Delta_1 V^{\ddagger}$ gibt die strukturelle Volumenänderung innerhalb des Moleküls bei der Bildung des Übergangszustandes wieder. Er enthält Beiträge für die Änderung der Abstände zwischen den Atomen bei Bindungsbildung oder -bruch. Der zweite Term $\Delta_2 V^{\ddagger}$ stellt die Volumenänderung dar, die durch die Änderung der Wechselwirkung der umgebenden Lösungsmittelmoleküle mit dem neu gebildeten aktivierten Komplex verursacht wird, also durch elektrostriktive Effekte. Er läßt Rückschlüsse auf die Ladungsverteilung im aktivierten Komplex zu. Falls Ionen an der Reaktion beteiligt sind, leisten diese elektrostriktiven Effekte oft den entscheidenden Beitrag zu den Aktivierungs- und ebenso den Reaktionsvolumina.

Theoretische Ansätze zur Beschreibung der Elektrostriktion von Drude und Nernst[37], Born[38] und Krichevskv[39] führten zu der Beziehung

$$\Delta V_{el} = -\frac{z^2 \cdot e_o^{\,2} \cdot N_A}{2 \cdot r \cdot \varepsilon^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_T . \qquad (2.13)$$

Da viele Voraussetzungen, wie kugelförmige Ionen und eine konstante Dielektrizitätszahl in der unmittelbaren Umgebung der gelösten Ionen, für die in dieser Arbeit behandelten Systeme jedoch nicht erfüllt sind, wird dieser Ansatz in der

vorliegenden Arbeit nicht benutzt und deshalb soll hier nicht näher auf diese Theorie eingegangen werden.

Aktivierungs- wie auch Reaktionsvolumina sind normalerweise nicht druckunabhängig, sondern nehmen dem Betrage nach mit steigendem Druck ab. Sie scheinen im allgemeinen bei sehr hohen Drücken gegen Null zu gehen[40]. Bei der Angabe der Aktivierungs- und Reaktionsvolumina ist also jeweils der Druckbereich, in dem sie gemessen wurden, mit anzugeben. In der Regel handelt es sich um den gegen Normaldruck extrapolierten Wert. Im Rahmen der Meßgenauigkeit war jedoch bei den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen keine Druckabhängigkeit der Aktivierungs- und Reaktionsvolumina festzustellen, so daß es sich bei den angegebenen Werten jeweils um über den Druckbereich bis 150 bzw. 200 MPa gültige Werte handelt.

3. Messung schneller Reaktionen in Lösungen

3.1 Diffusionskontrollierte Reaktionen

Bimolekulare Reaktionen zwischen zwei Ionen in Lösung verlaufen in mindestens zwei Schritten[41,42]:

- Der erste Schritt besteht in der Diffusion der beiden Reaktionspartner aufeinanderzu bis zur Bildung eines Begegnungskomplexes. In diesem Komplex haben die Teilchen einen bestimmten Abstand a, der grob der Summe ihrer Radien entspricht.
- Im zweiten Schritt vollzieht sich dann die eigentliche chemische Reaktion.

Falls der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend, das heißt, langsamer als die chemische Reaktion ist, verläuft die Reaktion mit maximaler Geschwindigkeit; sie ist diffusionskontrolliert. Jede Kollision führt zur Reaktion. Im umgekehrten Fall würde eine chemisch kontrollierte Reaktion vorliegen.

Für ein Selbstassoziationsgleichgewicht läßt sich in diesem Sinne dann das folgende Reaktionsschema aufstellen:

$$A^+_{aq} + A^+_{aq} \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} \left[A^+ \cdots A^+\right]_{aq} \underset{k_{32}}{\overset{k_{23}}{\rightleftharpoons}} A_2^{2+}{}_{aq} + H_2O. \quad (3.1)$$

Unter der Annahme der Quasistationarität für den Begegnungskomplex erhält man die folgenden Zusammenhänge zwischen den

experimentell bestimmbaren Bruttogeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} und Geschwindigkeitskonstanten für die Einzelschritte

$$k_1 = \frac{k_{12}\, k_{23}}{k_{21} + k_{23}}, \tag{3.2}$$

$$k_{-1} = \frac{k_{32}\, k_{21}}{k_{21} + k_{23}}. \tag{3.3}$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_{12} für die Bildung des Begegnungskomplexes läßt sich nach einer Theorie von Debye[43], die auf der Diffusionsgleichung für ungeladene Kolloidteilchen von Smoluchowski[44] basiert, berechnen

$$k_{12} = \frac{4\pi N_A \cdot a \cdot D_A \cdot \varrho}{1000} \cdot \left(\frac{\theta}{e^{\theta} - 1} \right) \tag{3.4}$$

mit

$$\theta = \frac{z^2 \cdot e_o^{\,2}}{\varepsilon \cdot a \cdot k_B \cdot T}.$$

Die Gleichung ist mit einem Symmetriefaktor von 0,5 für die Diffusion gleicher Teilchen aufeinanderzu korrigiert. D_A ist der Diffusionskoeffizient dieser Teilchen.

Eine analoge Gleichung für die Rückreaktion, also den Zerfall des Begegnungskomplexes, wurde von Eigen[41] und später von Fuoss[45] abgeleitet:

$$k_{21} = \frac{6 \cdot D_A}{a^2} \cdot \left(\frac{\theta}{1 - e^{-\theta}} \right) \tag{3.5}$$

Diese beiden Gleichungen (3.4) und (3.5) basieren auf einigen Annahmen, die im folgenden kurz diskutiert werden sollen.

1. Sie gelten strenggenommen nur für kugelförmige Reaktionspartner. Abweichungen von der Kugelsymmetrie lassen sich möglicherweise durch Verkleinerung des Raumwinkels 4π korrigieren. Der statt dessen einzusetzende Wert läßt sich jedoch schwer abschätzen.

2. Da für die Ableitung der Gleichungen nur ein einfaches Coulombpotential verwendet wird, gelten sie nur für sehr geringe Ionenstärken ($< 10^{-3}$ mol kg^{-1}). Bei höheren Konzentrationen findet ein verbessertes elektrostatisches Potential Anwendung, das den Abschirmungseffekt der Ionen berücksichtigt[46].

3. Eine Korrektur durch das Aktivitätsprodukt ist nicht sinnvoll, da die Aktivitätskoeffizienten nur für eine ionische Umgebung im Gleichgewicht eine reale Bedeutung haben. Da in einem Diffusionsprozeß die ionische Umgebung aber durch den Prozeß selbst erst gebildet wird, kann sie während des Diffusionsvorganges nicht im Gleichgewicht sein[47]. Außerdem ist die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach der erweiterten Debye-Hückel-Theorie[48] bei Ionenstärken von 1,0 und 1,5 mol kg^{-1}, wie sie in dieser Arbeit vorkommen, nicht mehr möglich.

4. Die Zeitabhängigkeit des Diffusionsprozesses sollte vernachlässigbar sein, das heißt, es wird eine stationäre Näherung verwendet. Noyes[49] hat gezeigt, daß diese Näherung

eigentlich nur für Zeiten oberhalb 10^{-7}s erlaubt ist.

5. Der Diffusionskoeffizient wird als konzentrationsunabhängig angesehen. Dies erscheint für kleine Konzentrationen der Reaktionspartner in einer durch einen Fremdelektrolyten konstant gehaltenen Umgebung durchaus sinnvoll.

6. Bei der Dielektrizitätskonstanten ε handelt es sich um die des Lösungsmittels. Dabei wird nicht berücksichtigt, daß ihr Wert in der unmittelbaren Umgebung der Ionen stark vom makroskopischen Wert abweichen kann.

7. Der Abstand der Reaktanden im Begegnungskomplex a ist mit einer recht großen Ungenauigkeit behaftet. Er wird aus den Ionenradien abgeschätzt und als druckunabhängig angenommen.

Trotz dieser zahlreichen Näherungen bei der theoretischen Behandlung der diffusionskontrollierten Reaktionen findet man eine recht gute Übereinstimmung der berechneten mit experimentellen Werten, so daß die Gleichungen (3.4) und (3.5) für eine Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung und den Zerfall des Begegnungskomplexes gut geeignet sind.

Die Assoziationskonstante für den Begegnungskomplex K_o erhält man durch Division der Gleichung (3.4) durch (3.5)

$$K_o = \frac{k_{12}}{k_{21}} = \frac{2\pi N_A \cdot a^3}{3000} \cdot e^{-\theta} \qquad (3.6)$$

Aus der Druckabhängigkeit von K_o erhält man dann das

Reaktionsvolumen des Begegnungsschrittes ΔV_o:

$$- RT\left(\frac{\partial \ln K_o}{\partial p}\right)_T = \Delta V_o \qquad (3.7)$$

3.2 Meßmethoden

Das Hauptproblem bei der Messung dieser extrem schnellen diffusionkontrollierten Reaktionen in Lösungen liegt in der hinreichend schnellen Auslösung der Reaktion. Die zeitliche Verfolgung des Reaktionsablaufes wird dagegen heute durch den Einsatz moderner elektronischer Hilfsmittel einigermaßen problemlos ermöglicht, wobei sich vor allem zwei Verfahren als vorteilhaft herausgestellt haben: 1. optische Methoden (Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie) und 2. die Leitfähigkeitsmessung. In der hier beschriebenen Hochdruck-Kabel-Temperatursprungapparatur wird eine spektralphotometrische Registrierung benutzt.

Bei Halbwertszeiten bis hinab zu 10^{-3}s lassen sich zur Auslösung der Reaktion noch Strömungsmethoden anwenden, aber bei kürzeren Zeiten ist man auf die sogenannten Relaxationsmethoden[42,50,51,52] angewiesen. Bei diesen Verfahren wird der zeitliche Verlauf der Einstellung eines Systems in ein neues Gleichgewicht nach einer Störung des alten Zustandes gemessen. Man unterteilt sie nach Art der Störfunktionen in zwei Klassen. Zum einen wird die Verschiebung des Gleichgewichtes durch eine sprungartige Änderung eines Parameters

wie der Temperatur, des Druckes oder des elektrischen Feldes erzeugt, im anderen Fall ist die Störung periodischer Natur (z.B. Ultraschallabsorption).

Unter allen Verfahren bietet die Temperatursprungmethode den weitesten Anwendungsbereich, da sie Messungen über einen Zeitbereich von acht Größenordnungen erlaubt. Beim normalen Temperatursprungverfahren erfolgt die Temperaturerhöhung durch die Entladung eines Hochspannungskondensators durch die Meßlösung oder mittels eines Laserpulses, dessen Energie durch einen zugesetzten Farbstoff absorbiert wird. Dabei wird eine Zeitauflösung bis in den Mikrosekundenbereich erzielt. Noch kürzere Aufheizzeiten konnten mit Hilfe einer Kabelentladung[53] (15 ns), dem Raman-Laser-Temperatursprung-[54] (20 ns) und dem Jodlaser-Temperatursprungverfahren[84-86] (< 1 ns) erreicht werden. Bei den beiden letzten Verfahren wird die Energie der Laserpulse im infraroten Wellenlängenbereich direkt vom Lösungsmittel absorbiert, so daß ein Farbstoffzusatz entfällt.

Diese Verfahren wurden jedoch bisher nur bei Normaldruck angewendet. Überhaupt gibt es nur sehr wenige Hochdruckapparaturen zur Untersuchung schneller chemischer Reaktionen[55]. Neben der Stopped-Flow-[56-58], der Differenzdrucksprung-[59-61] und der Ultraschalltechnik[62] findet wieder vor allem das Temperatursprungverfahren die häufigste Anwendung unter hohen Drücken. Caldin et al.[63] entwickelten eine Apparatur mit einer Laseraufheizung, Grieger et al.[64], Jost[65] und Kelm et al.[66] Apparaturen, in denen die Aufheizung mittels

einer Kondensatorentladung durch die Meßlösung erfolgt.

Dabei wird die in einem Hochspannungskondensator gespeicherte elektrische Energie $CU_o^2/2$ in der elektrisch leitenden Meßlösung dissipiert. Ist die Eigeninduktivität L des Stromkreises klein ($RC/2 \gg 2L/R$), dann gilt für den Strom als Funktion der Zeit

$$I(t) = (U_o/R)\cdot\exp(-t/RC) \; . \qquad (3.8)$$

R ist der Gesamtwiderstand des Entladekreises, zu dem der Widerstand der Meßlösung den größten Beitrag liefert. Für eine homogene Stromdichte zwischen den Elektroden der Meßzelle ergibt sich eine Temperaturerhöhung

$$T(t) = \int_0^t \frac{I(t)^2 \cdot R}{V \cdot c_p \cdot \varrho} \, dt \; . \qquad (3.9)$$

Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von R, der spezifischen Wärmekapazität c_p *) und der Dichte ϱ und mit $R = R_{Lösung}$ erhält man dann für die zeitliche Änderung der Temperatur

$$T(t) = \frac{C \cdot U_o^2}{2 \cdot V \cdot c_p \cdot \varrho} \left[1 - \exp(-2t/RC)\right] \; . \qquad (3.10)$$

Die Gesamttemperaturänderung für $t \longrightarrow \infty$ beträgt

$$T(t = \infty) = \frac{C \cdot U_o^2}{2 \cdot V \cdot c_p \cdot \varrho} \; , \qquad (3.11)$$

die Zeitkonstante der Aufheizung ist $\tau_m = RC/2$. Da der Wider-

*) Bei sehr schnellen Temperaturänderungen ist c_p durch c_v

stand in der Regel einige hundert Ohm beträgt und die Kapazität C nicht zu klein werden darf (normalerweise 10 - 50 nF), damit die Temperaturerhöhung nicht zu klein wird, erhält man eine minimale Zeitauflösung der Apparatur von einigen Mikrosekunden.

Da für die in dieser Arbeit zu untersuchenden Systeme jedoch Relaxationszeiten im Bereich von Mikrosekunden und sogar darunter zu erwarten waren, wurden in der verwendeten Apparatur die herkömmlichen Kondensatoren durch ein Hochspannungskoaxialkabel ersetzt, das unter bestimmten Bedingungen Aufheizzeiten im Nanosekundenbereich erlaubt.

3.3 Entladung eines Koaxialkabels

Wie schon im vorigen Kapitel kurz erwähnt, lassen sich durch Verwendung eines Koaxialkabels als Energiespeicher unter speziellen Bedingungen wesentlich kürzere Aufheizzeiten erreichen als mit einem normalen Kondensator. Die Methode der Kabelentladung findet hauptsächlich in der Hochfrequenztechnik Anwendung zur Erzeugung sehr kurzer Impulse[67-69].

Im Ersatzschaltbild (Abbildung 4) läßt sich ein Koaxialkabel durch eine Treppenleiter unendlich vieler kleiner Kapazitäten C' und Querwiderstände G' sowie Induktivitäten L' und Längswiderstände R' beschreiben. Bei C', G', L' und R' handelt es sich um auf eine Längeneinheit bezogene Größen:

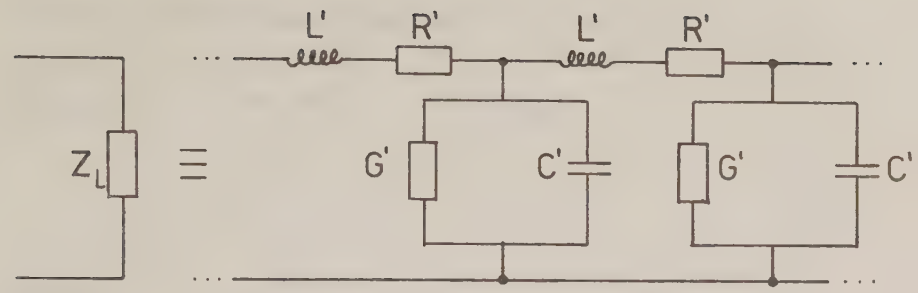


Abb. 4: Ersatzschaltbild eines Koaxialkabels

C' = C/l usw., mit der Leitungslänge l.

Die Eingangsimpedanz Z_L eines solchen Netzwerkes ist durch die folgende Beziehung gegeben[67-69]

$$Z_L = \sqrt{\frac{R' + i\omega L'}{G' + i\omega C'}} = \sqrt{\frac{L'}{C'}} \cdot \sqrt{\frac{1 - i \cdot R'/\omega L'}{1 - i \cdot G'/\omega C'}}, \qquad (3.12)$$

mit $i = \sqrt{-1}$ und der Kreisfrequenz ω. Bei Frequenzen über 10 MHz wird im allgemeinen die zweite Wurzel eins, so daß die Gleichung sich zu

$$Z_L = \sqrt{\frac{L'}{C'}} \qquad (3.13)$$

vereinfacht. In einer solchen verlustfreien Koaxialleitung sind also Strom und Spannung über einen reellen und frequenzunabhängigen Widerstand miteinander verknüpft, der "Wellenwiderstand" genannt wird.

Da für ein Koaxialkabel mit dem Außenradius des Innen-

leiters r_i und dem Innenradius des Außenleiters r_a gilt

$$L' = \frac{\mu \cdot \mu_o}{2\pi} \cdot \ln(r_a/r_i) \qquad (3.14)$$

und

$$C' = \frac{2\pi\varepsilon\varepsilon_o}{\ln(r_a/r_i)} \quad , \qquad (3.15)$$

mit μ = Permeabilität und ε = Permittivität des Dielektrikums zwischen Innen- und Außenleiter, erhält man für den Wellenwiderstand des Kabels[69]

$$Z_L \approx \frac{60}{\sqrt{\varepsilon}} \ln(r_a/r_i) \; . \qquad (3.16)$$

Im folgenden soll das Verhalten eines Koaxialkabels bei einer plötzlichen Energieentnahme betrachtet werden. Die Abbildung 5 zeigt ein Prinzipschaltbild für die Entladung eines Koaxialkabels. Wird am Ende A des Kabels durch Schließen des Schalters S (z.B. eine Funkenstrecke) eine sprunghafte Energieentnahme vorgenommen, läuft eine Entladungs-

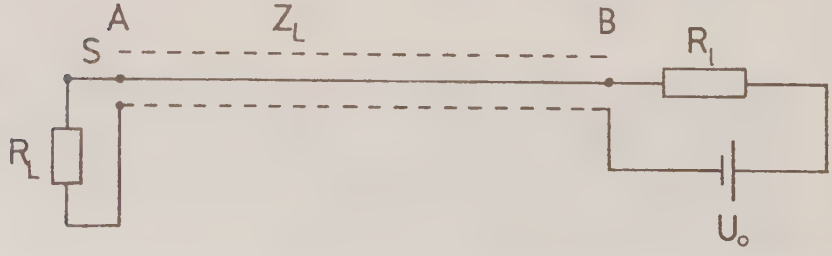


Abb. 5: Prinzipschaltbild für die Entladung eines Koaxialkabels

welle in das Kabel hinein. Die Koaxialleitung stellt einen sogenannten Laufzeitspeicher dar. Für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle im Kabel gilt

$$v = \frac{1}{\sqrt{L' \cdot C'}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}} . \qquad (3.17)$$

Sie ist also nur geringfügig kleiner als die Lichtgeschwindigkeit c. Für die Laufzeit einer Welle durch ein Kabel der Länge l ergibt sich somit

$$t_o = l/v = \frac{l\sqrt{\varepsilon}}{c} . \qquad (3.18)$$

Erreicht die Entladungswelle das andere Ende des Kabels B, das mit einem rellen Widerstand R_l abgeschlossen ist, so wird ein Teil der Energie absorbiert und der Rest reflektiert. Der Reflexionsfaktor r berechnet sich allgemein nach

$$r = \frac{R - Z_L}{R + Z_L} . \qquad (3.19)$$

In Abhängigkeit der Größe von R kann man folgende Fälle unterscheiden:

$R > Z_L$: Reflexion mit gleicher Phase, $r > 0$

$R < Z_L$: Reflexion mit entgegengesetzter Phase, $r < 0$

$r = +1$: offenes Ende
$r = -1$: kurzgeschlossenes Ende } vollständige Reflexion

$R = Z_L$: keine Reflexion!

Da das Ende B mit einem sehr hohen Ladewiderstand R_l abge-

schlossen wird - es liegt ein "offenes" Ende vor - erfolgt dort eine vollständige Reflexion mit gleicher Phase. In diesem Fall kann man dann nach Schließen des Schalters S je nach Größe des Lastwiderstandes R_L drei verschiedene Spannungsverläufe an R_L messen, die in Abbildung 6 dargestellt sind.

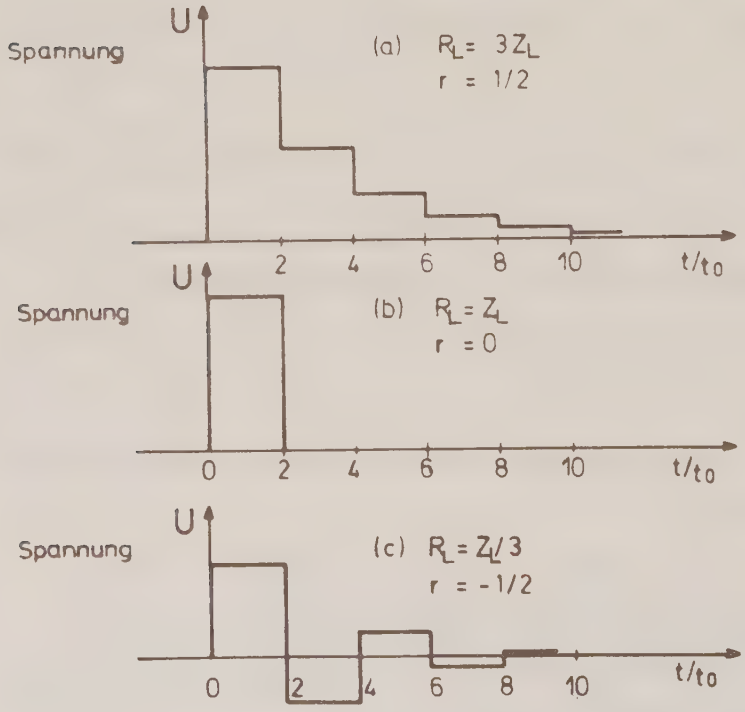


Abb. 6: Spannungsverläufe an R_L bei der Entladung eines Koaxialkabels (aus [70])

Der jeweilige Anfangswert der Spannung ergibt sich aus der Beziehung

$$U(t = 0) = U_o \cdot \frac{R_L}{R_L + Z_L} , \qquad (3.20)$$

wobei U_o die Spannung ist, mit der das Kabel vor der Entladung aufgeladen worden war.

Fall 1: $R_L > Z_L$. Man erhält einen treppenförmigen Verlauf der Spannung. Jeweils nach der doppelten Laufzeit $2t_o$, wenn die reflektierte Entladungswelle wieder das Ende A des Kabels erreicht, verringert sich die Spannung sprunghaft, zum Beispiel für $t = 2t_o$ auf

$$U(t = 2t_o) = U_o - 2 \cdot \frac{Z_L}{Z_L + R_L} \cdot U_o - r \cdot \frac{Z_L}{Z_L + R_L} \cdot U_o , \qquad (3.21)$$

usw.

Für $R_L \gg Z_L$ erhält man einen annähernd exponentiellen Verlauf, entsprechend einem normalen Kondensator mit der Kapazität $C = C' \cdot l$.

Fall 2: $R_L < Z_L$. Dieser Fall kann analog zum ersten behandelt werden, mit dem Unterschied, daß der Reflexionsfaktor negativ ist und damit auch negative Spannungswerte auftreten.

Fall 3: $R_L = Z_L$. In diesem Fall ist das Kabel reflexionsfrei abgeschlossen, und es entsteht ein Rechteckimpuls der Breite $t = 2t_o = 2l \cdot \sqrt{L' \cdot C'}$ und der Amplitude

$$U = U_o \cdot \frac{R_L}{Z_L + R_L} = U_o/2 . \qquad (3.22)$$

Dieser Sonderfall stellt die schnellstmögliche Entladung eines Kabels von gegebener Länge l dar.

Für eine möglichst schnelle Aufheizung der Meßlösung sollte also der Widerstand der Lösung gleich dem Wellenwiderstand des Kabels sein, was durch Leitsalzzugabe erreicht werden kann. Die Anpassung braucht allerdings nicht ganz exakt zu sein, da der Energiebetrag dem Quadrat der Spannung proportional ist und damit viel schneller abklingt als die Spannung selbst. Bei einer Fehlanpassung von 2:1 werden immerhin 92 Prozent der Energie während der ersten Doppellaufzeit - die Doppellaufzeit bei dem verwendeten 5 m langen Kabel beträgt ca. 50 ns - absorbiert[70].

Verzögerungen der Anstiegszeit ergeben sich auch durch geringfügige Störungen des Wellenwiderstandes in den konischen Verbindungsstücken einerseits zwischen Kabel und Funkenstrecke sowie andererseits zwischen Funkenstrecke und Autoklav. Bei Verbindungen zweier Koaxialleitungen mit unterschiedlichen Durchmessern lassen sich Störungen des Wellenwiderstandes nie ganz vermeiden. Selbst bei einer Konusverbindung ist keine völlige Reflexionsfreiheit zu erreichen, da sich im Kabel ebene Wellen, in einer konischen Leitung jedoch Kugelwellen ausbreiten. Beim Übergang Konus - Zylinder treten dann Feldverzerrungen auf, die den Wellenwiderstand beeinflussen.

Einen weiteren begrenzenden Faktor der Anstiegszeit stellt die Funkenstrecke dar, da sie zu Beginn der Entladung einen zusätzlichen Widerstand in Serie mit dem Lastwiderstand bildet. Diese geschilderten Einschränkungen sind dafür verantwortlich, daß die experimentell bestimmte Anstiegszeit der Apparatur (siehe Kap. 4.3) etwa doppelt so hoch liegt wie die theoretisch mögliche.

3.4 Zeitlicher Verlauf des Druckes

Die als Folge der plötzlichen Temperaturerhöhung auftretende thermische Ausdehnung der Lösung läuft wesentlich langsamer ab als die Aufheizung selbst, da sie sich mit Schallgeschwindigkeit ausbreitet. Die Schallgeschwindigkeit im Wasser beträgt ca. 1,5 mm μs^{-1}, so daß die Ausdehnung der Lösung entsprechend den Abmessungen der Meßzelle erst nach ungefähr 2 μs beendet ist. Das bedeutet, daß die Aufheizung unter isochoren Bedingungen stattfindet, wodurch es zu einer Druckerhöhung und damit zur Ausbildung einer Stoßwelle kommt. Ihre Amplitude ergibt sich aus

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = 0 \qquad (3.23)$$

zu

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\chi} . \qquad (3.24)$$

α ist der thermische Ausdehnungskoeffizient und $\varkappa$ die isotherme Kompressibilität.

Für Wasser erhält man damit einen Wert für $(\partial p/\partial T)_V$ von 0,46 MPa K^{-1}. Dadurch tritt zusätzlich zum Temperatureffekt während der ersten 2 μs eine Beeinflussung der Gleichgewichtskonstanten K durch die Druckerhöhung auf

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = - \frac{\Delta V}{R \cdot T} \quad . \tag{3.25}$$

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen beträgt die Beeinflussung des Gleichgewichtes durch die Stoßwelle unter 2 Prozent des Effektes durch den Temperatursprung, so daß sie vernachlässigt werden kann.

3.5 Theorie der chemischen Relaxation

Da die Theorie der chemischen Relaxation schon in vielen Aufsätzen[50,71,72] und Monographien[42,51,52] ausführlich behandelt worden ist, soll an dieser Stelle nur kurz auf die Ableitung der Gleichungen für ein Selbstassoziationsgleichgewicht eingegangen werden.

Ein chemisches System im Gleichgewicht hängt von äußeren Parametern wie Druck (bei $\Delta V^\circ \neq 0$) und Temperatur (bei $\Delta H^\circ \neq 0$) ab. Bei einer schnellen Änderung eines dieser Parameter wird eine Reaktion zur Einstellung des neuen Gleichgewichtszustandes ausgelöst, die chemische Relaxation

genannt wird. Die van 't Hoff'sche Gleichung beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^o}{R \cdot T^2} . \qquad (3.26)$$

Bei jedem Reaktionsschritt, bei dem $\Delta H^o \neq 0$ ist, hat eine Temperaturerhöhung eine Änderung der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer zur Folge. Es wird generell in der oben angegebenen Literatur angenommen, daß in Relaxationsexperimenten die durch die Störung hervorgerufene Konzentrationsänderung klein gegen die Konzentrationen der im Gleichgewicht vorhandenen Reaktionspartner sein soll

$$\Delta c_i = \left| c_i - \bar{c}_i \right| \ll \bar{c}_i . \qquad (3.27)$$

In diesem Fall läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit für die Einstellung des neuen Gleichgewichtes für ein einfaches, einstufiges Reaktionssystem durch die folgende lineare Differentialgleichung

$$\frac{dc_i}{dt} = -\frac{1}{\tau}(c_i - \bar{c}_i) \qquad (3.28)$$

darstellen. Der Kehrwert der Proportionalitätskonstante wird Relaxationszeit τ genannt. Die Lösung dieser Differentialgleichung erfordert eine Annahme über den zeitlichen Verlauf der Gleichgewichtskonzentrationen $\bar{c}_i$. Sind diese konstant, wie zum Beispiel nach einer sprungartigen Gleichgewichtsstörung, so erhält man eine homogene Differential-

gleichung

$$\frac{d\,\Delta c_i}{dt} = -\frac{1}{\tau}\,\Delta c_i \,, \qquad (3.29)$$

deren Lösung eine einfache Exponentialfunktion ist. Bezogen auf das Gleichgewicht nach dem Sprung erhält man

$$\Delta c_i(t) = \Delta c_i(t = \infty)\cdot(1 - e^{-t/\tau}) \,. \qquad (3.30)$$

Die aus den Relaxationsexperimenten erhaltene Zeitkonstante τ hängt wiederum mit den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion zusammen. Für das in dieser Arbeit behandelte Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht (2.1) lautet das Zeitgesetz

$$\frac{dc_A}{dt} = -2k_1\cdot c_A^{\,2} + 2k_{-1}\cdot c_{A_2} \,. \qquad (3.31)$$

Für kleine Abweichungen von den Gleichgewichtskonzentrationen

$$\Delta c_{A_2} = -\Delta c_A/2 \qquad (3.32)$$

ergibt sich die folgende Differentialgleichung

$$\frac{d\,\Delta c_A}{dt} = -(4k_1\cdot\bar{c}_A + k_{-1})\cdot\Delta c_A \,, \qquad (3.33)$$

womit sich nach Gleichung (3.28) die folgende Beziehung für die Relaxationszeit ergibt

$$\frac{1}{\tau} = 4k_1 \cdot \bar{c}_A + k_{-1} \,. \qquad (3.34)$$

Durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit lassen sich also die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} der Reaktion bestimmen. Da die Gleichgewichtskonzentration des Monomeren $\bar{c}_A$ in der Regel jedoch nicht bekannt ist, wird normalerweise eine andere Gleichung zur Auswertung benutzt, in der die Ausgangskonzentration an Monomeren

$$c_A^{\,o} = \bar{c}_A + 2\bar{c}_{A_2} = \bar{c}_A + 2K\bar{c}_A^{\,2} \qquad (3.35)$$

enthalten ist:

$$\tau^{-2} = 8k_1k_{-1} \cdot c_A^{\,o} + k_{-1}^{\,2} \,, \qquad (3.36)$$

die man durch Quadrierung der Gleichung (3.34) und Einsetzen von (3.35) erhält.

Wie schon gesagt, wird in der Literatur seit langem vorausgesetzt, daß die durch die Störung hervorgerufene Konzentrationsänderung "klein", entsprechend Gleichung (3.27), sein muß, damit sich die Geschwindigkeitsgleichung linearisieren läßt. Brouillard[73] hat jetzt eine Methode angegeben, die es ermöglicht, die größte erlaubte Abweichung vom Gleichgewicht abzuschätzen.

Für jedes chemische Gleichgewicht läßt sich die nicht linearisierte Geschwindigkeitsgleichung in der folgenden

Form ausdrücken

$$- \frac{d\,\Delta c_i}{dt} = \tau^{-1} \cdot \Delta c_i \cdot (1 + r) \; . \qquad (3.37)$$

r ist ein dimensionsloser zeitunabhängiger Parameter. Die Linearisierungsbedingung lautet dann

$$|r| \ll 1 \; . \qquad (3.38)$$

Da r über die folgende Beziehung

$$r = \nu_i \cdot \bar{r} \cdot \Delta c_i \qquad (3.39)$$

(ν_i ist ein stöchiometrischer Faktor, $\bar{r}$ hängt von der Gleichgewichtskonstante und den -konzentrationen der Reaktionspartner ab) von der Konzentrationsänderung Δc_i abhängt, läßt sich die Linearisierungsbedingung auf zwei Arten erreichen:

1. durch die klassische Bedingung (Δc_i ist klein) oder
2. $\bar{r}$ ist hinreichend klein.

Für das Selbstassoziationsgleichgewicht (2.1) läßt sich die Geschwindigkeitsgleichung in der Form der Gleichung (3.37) als

$$- \frac{d\,\Delta c_A}{dt} = \tau^{-1} \cdot \left[1 + 2(K^{-1} + 4\bar{c}_A)^{-1} \cdot \Delta c_A\right] \cdot \Delta c_A \qquad (3.40)$$

schreiben, mit

$$\tau^{-1} = 4k_1 \cdot \bar{c}_A + k_{-1} . \qquad (3.34)$$

Damit ist

$$r = 2(K^{-1} + 4\bar{c}_A)^{-1} \cdot \Delta c_A \qquad (3.41)$$

und

$$\bar{r} = 2(K^{-1} + 4\bar{c}_A)^{-1} . \qquad (3.42)$$

Diesen Ausdruck für $\bar{r}$ kann man leicht umformen in eine Beziehung, in der $\bar{r}$ nur noch von K und der Ausgangskonzentration $c_A^{\,o}$ abhängt

$$\bar{r} = 2K \cdot (1 + 8K \cdot c_A^{\,o})^{-1/2} . \qquad (3.43)$$

Die Linearisierungsbedingung lautet dann

$$2K \cdot (1 + 8K \cdot c_A^{\,o})^{-1/2} \cdot \left| \Delta c_A^{\,o} \right| = \left| r^o \right| \ll 1 \qquad (3.44)$$

Während der Relaxation wird der absolute Wert von r von einem maximalen Wert $|r^o|$ zur Zeit t = 0 auf den Wert 0 am Ende der Neueinstellung des Gleichgewichtes fallen. Für einen gegebenen Grenzwert für $|r^o|$ (z.B. $|r^o| \leq 0{,}05$) läßt sich also die maximal erlaubte Konzentrationsänderung $|c_A^{\,o\ lim}|$ berechnen. Bei den Messungen an den Farbstoffen Methylenblau und Pyronin G liegen die Gleichgewichtskonstanten bei $4 \cdot 10^3$

bis 10^5 kg mol^{-1} und die Ausgangskonzentrationen bei 10^{-5} bis 10^{-4} mol kg^{-1}. Das ergibt einen Wert für $|\Delta c_A^{o\ lim}|/c_A^o$ von 0,02 bis 0,72! Das bedeutet, daß im Falle des Selbstassoziationsgleichgewichtes die Größe der Konzentrationsänderung bei den Temperatursprungexperimenten eine völlig unkritische Größe ist.

3.6 Auswertung spektralphotometrischer Messungen an Selbstassoziationsgleichgewichten nach einer Methode von Ghosh[74]

Auf Grund der Selbstassoziation in Abhängigkeit von der Konzentration kommt es bei spektroskopischen Untersuchungen von Farbstoffen in wäßriger Lösung zu einer charakteristischen Abweichung vom Lambert-Beer'schen Gesetz

$$A = \log (I_o/I) = \varepsilon \cdot c \cdot \varrho \cdot d \quad ^{*)}. \qquad (3.45)$$

---

*) In dieser Arbeit werden die von der IUPAC empfohlenen Bezeichnungen Absorbanz A und molarer dekadischer Absorptionskoeffizient ε verwendet. In der Literatur kommen daneben auch noch die älteren Bezeichnungen Extinktion und Extinktionskoeffizient vor.

Über die Einheit des dekadischen Absorptionskoeffizienten besteht allerdings noch keine Übereinkunft[75]. Bei konsequenter Anwendung des SI-Systems würde sie $m^2 \cdot mol^{-1}$ sein. Diese Einheit unterscheidet sich um den Faktor 10 von der bislang gebräuchlichen $l \cdot mol^{-1} cm^{-1}$, so daß sämtliche Literaturwerte um diesen Faktor korrigiert werden müßten. In dieser Arbeit wird deshalb weiterhin die übliche alte Einheit verwendet.

Diese Abweichung kann man folgendermaßen erfassen[76]

$$\varepsilon^* \cdot c^o = \varepsilon_m \cdot c_m \,, \tag{3.46}$$

woraus sich der scheinbare molare dekadische Absorptionskoeffizient ε^* am Monomerenmaximum

$$\varepsilon^* = \frac{A}{c^o \cdot \rho \cdot d} \tag{3.47}$$

ergibt. Geht man von der Annahme eines reinen Monomer-Dimer--Gleichgewichtes aus, so erhält man für die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{c^o - c_m}{2c_m^2} = \frac{\varepsilon_m \cdot (\varepsilon_m - \varepsilon^*)}{2c^o \cdot \varepsilon^{*2}} \,. \tag{3.48}$$

Durch eine einfache Umformung dieser Gleichung ergibt sich

$$\varepsilon^* = - \frac{2K}{\varepsilon_m} \cdot \varepsilon^{*2} \cdot c^o + \varepsilon_m \,. \tag{3.49}$$

Bei einer Auftragung des scheinbaren molaren Absorptionskoeffizienten, den man nach (3.47) aus der gemessenen Absorbanz A am Monomermaximum berechnet, gegen $\varepsilon^{*2} \cdot c^o$ erhält man eine Gerade, aus deren Steigung und Ordinatenabschnitt sich die Gleichgewichtskonstante K und der tatsächliche Absorptionskoeffizient ε_m bestimmen lassen. Dieses Verfahren ist jedoch nur möglich bei einem reinen Monomer-Dimer-Gleichgewicht und unter der Bedingung, daß die Dimeren bei der Wellenlänge des Monomermaximums eine verschwindend kleine

Absorbanz aufweisen, was aber in der Regel nicht der Fall ist.

Ghosh[74] hat durch Verbesserung einer Methode von Rabinowitch und Ebstein[77] die Mängel des oben beschriebenen Verfahrens so weit behoben, daß sich zumindest auch Trimerisierungskonstanten berechnen lassen. Seine Annahme besteht darin, daß die Absorptionskoeffizienten aller Assoziate bei der Wellenlänge des Monomermaximums gleich einem Absorptionskoeffizienten ε_d sind. Dann erhält man für den Bruchteil des Farbstoffes im aggregierten Zustand

$$\alpha = \frac{c^o - c_m}{c_m} = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon^*}{\varepsilon_m - \varepsilon_d} . \qquad (3.50)$$

Die Werte für ε_m erhält man durch die oben beschriebene Extrapolation von ε^* gegen $\varepsilon^{*2} \cdot c^o \rightarrow 0$ und ε_d durch eine Extrapolation von ε^* gegen $1/\sqrt{c^o} \rightarrow 0$ (siehe Abbildung 8).

Mit Hilfe der so erhaltenen α- Werte für die verschiedenen Einwaagekonzentrationen c^o ergeben sich dann die zugehörigen Monomerkonzentrationen nach (3.50). Die Gleichgewichtskonstanten für die Dimerisierung K_{12} und die Trimerisierung K_{23} erhält man durch Auftragung von $(c^o - c_m)/c_m^2$ gegen die Monomerkonzentrationen aus Ordinatenabschnitt und Steigung der erhaltenen Geraden[78,79]

$$\frac{c^o - c_m}{c_m^2} = 2K_{12} + 3K_{12}K_{23} \cdot c_m + \ldots \qquad (3.51)$$

3.7 Auswertung spektralphotometrischer Messungen an Selbstassoziationsgleichgewichten auf der Grundlage eines Aggregationsmodells von Robinson et al.[10]

Da in den Spektren von Methylenblau und Pyronin G in wäßriger Lösung nur bei sehr geringen Konzentrationen (bis ca. $2 \cdot 10^{-5}$ mol kg^{-1}) ein isosbestischer Punkt auftritt, der auf ein reines Monomer-Dimer-Gleichgewicht hinweist, bei höheren Konzentrationen jedoch eine H-Schulter erscheint, die durch höhere Aggregate hervorgerufen wird, sind die im vorigen Kapitel beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten nur bedingt anwendbar.

In diesem Kapitel soll eine von Robinson et al.[10] entwickelte Theorie zur Selbstassoziation von Farbstoffen, die auch höhere Aggregation berücksichtigt, beschrieben werden. Anschließend wird das auf dieser Theorie beruhende Verfahren zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten des Monomer-Dimer-Gleichgewichtes K_{12} abgeleitet.

Bei der Aggregation über den Dimerzustand hinaus, entsteht ein System aus gekoppelten Gleichgewichten, das sich folgendermaßen formulieren läßt:

$$A_n^{n+} + A^+ \rightleftharpoons^{K_{n,n+1}} A_{n+1}^{(n+1)+} \quad (n = 1 \rightarrow \infty) \; . \qquad (3.52)$$

Die einzelnen Gleichgewichtskonstanten lassen sich bestimmen, wenn sie in einer bestimmten Weise miteinander in Beziehung stehen.

Die Wechselwirkung zwischen den reagierenden Teilchen wird in zwei Anteile aufgespalten, in die kurzreichweitigen "stacking"-Wechselwirkungen und die langreichweitigen elektrostatischen. Damit ergibt sich für die Änderung der Gibbsenergie

$$\Delta G^{o}_{n,n+1} = \Delta G^{o}_{st} + \Delta G^{o}_{el,n} . \qquad (3.53)$$

Innerhalb dieses Modells ist ΔG^{o}_{st} unabhängig von der Größe der Aggregate. Der Coulombterm ist gegeben durch

$$\Delta G^{o}_{el,n} = (N_A \cdot e_o^2/\sigma \cdot a) \cdot \sum_n (1/n) . \qquad (3.54)$$

a ist der Abstand der Teilchen im Assoziat; der Abschirmungsfaktor σ besitzt einen Wert zwischen 1 und ∞ . Aus der bekannten thermodynamischen Beziehung

$$K_{n,n+1} = \exp(-\Delta G^{o}_{n,n+1}/RT) \qquad (3.55)$$

und den Gleichungen (3.53) und (3.54) ergibt sich dann

$$K_{n,n+1} = \exp(-\Delta G^{o}_{st}/RT) \cdot \exp\left[-q \cdot \sum_n (1/n)\right] , \qquad (3.56)$$

mit

$$q = N_A \cdot e_o^2/(\sigma \cdot a \cdot RT) . \qquad (3.57)$$

Mit

$$K_{12} = \exp(-\Delta G^{o}_{st}/RT)/\exp(q) \qquad (3.58)$$

erhält man dann einen Ausdruck für $K_{n,n+1}$, in dem die Gleichgewichtskonstante für das Monomer-Dimer-Gleichgewicht K_{12} enthalten ist

$$K_{n,n+1} = K_{12}/\exp\left[q \cdot \sum_{n=2}^{\infty}(1/n)\right] . \qquad (3.59)$$

Der Nenner des Bruches läßt sich in guter Näherung durch $(b/n)^q$ ersetzen, mit $b = 1{,}4$ [10]. Daraus folgt

$$K_{n,n+1} \simeq K_{12}\cdot(b/n)^q \leq K_{12} , \ (n = 2,3,\ldots). \qquad (3.60)$$

Robinson et al.[10] unterscheiden nun drei Fälle:

1.: starke elektrostatische Abstoßung ($\sigma \to 1$ und $q \gg 1$). Dann ist

$$K_{12} \gg K_{n,n+1} , \qquad (3.61)$$

das heißt, es liegt ein reines Monomer-Dimer-Gleichgewicht vor.

2.: sehr schwache elektrostatische Abstoßung ($\sigma \to \infty$, $q \ll 1$):

$$K_{12} = K_{n,n+1} , \qquad (3.62)$$

alle Gleichgewichtskonstanten sind gleich.

3.: mittlere elektrostatische Abstoßung ($q = 1$, $\sigma = N_A e_o^2/aRT$):

$$K_{n,n+1} = K_{12}\cdot(b/n) , \qquad (3.63)$$

die Gleichgewichtskonstanten nehmen mit steigender Aggregation langsam ab.

Für jeden dieser drei Fälle läßt sich eine Beziehung für den scheinbaren Absorptionskoeffizienten ε^*, der nach (3.47) aus der gemessenen Absorbanz A der M-Bande bei der jeweiligen Gesamtkonzentration c^o berechnet wird, mit den Absorptionskoeffizienten der einzelnen Spezies ε_m, ε_d und ε_{st} *) sowie

---

*) ε_m ist der Absorptionskoeffizient der Monomerteilchen, die an beiden Seiten dieser flachen Ionen von Lösungsmittelmolekülen bedeckt sind; ε_d gehört zu Teilchen, die nur an einer Seite von Lösungsmittelmolekülen besetzt sind, während an der anderen Seite ein weiteres Farbstoffion sitzt. Falls beide Seiten von anderen Farbstoffionen besetzt sind, dann hat das Teilchen den Absorptionskoeffizienten ε_{st}. Die Gesamtabsorbanz beträgt dann also:

$$A = d\cdot\varepsilon\cdot c^o\rho = d\cdot\left[\varepsilon_m c_m \rho + 2\varepsilon_d \cdot \sum_{n=2}^{n+1} \rho\cdot c_n + \varepsilon_{st} \cdot \sum_{n=2}^{n+1} \rho\cdot(n-2)\cdot c_n\right]. \quad (3.65)$$

Diese Annahme ist rein willkürlich, ebenso wie ein anderer Ansatz von Vitagliano et al.[6], in dem die Gesamtabsorbanz folgendermaßen ausgedrückt wird

$$A = d\cdot(\varepsilon_m c_m \rho + 2\cdot\varepsilon_d c_d \rho + \varepsilon_{st} \cdot \sum_{n=3}^{\infty} n\cdot\rho\cdot c_n). \quad (3.66)$$

Es gibt keinen zwingenden Grund, die eine der anderen Methode vorzuziehen. Das Modell von Robinson läßt Unterschiede in den Spektren der Spezies A_3, A_4 usw. und damit eine abgestufte Änderung der Spektren vom Dimer zu höheren Aggregaten zu. Bei Vitaglianos Behandlung sollte nur eine charakteristische Änderung der Spektren vom Dimer zum Trimer auftreten.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Modell von Robinson als Grundlage genommen.

einem dimensionslosen Term

$$s = K_{12} \cdot c_m \tag{3.64}$$

aufstellen (Einzelheiten siehe [10]):

$$\underline{1.:} \quad \varepsilon^* = \varepsilon_m \cdot (1 + 2s)^{-1} + \varepsilon_d \cdot 2s \cdot (1 + 2s)^{-1} \tag{3.67}$$

$$\underline{2.:} \quad \varepsilon^* = \varepsilon_m \cdot (1 - s)^2 + \varepsilon_d \cdot 2s \cdot (1 - s) + \varepsilon_{st} \cdot s^2 \tag{3.68}$$

$$\underline{3.:} \quad \varepsilon^* = \varepsilon_{st} + \frac{b(\varepsilon_m - \varepsilon_{st}) - 2(\varepsilon_d - \varepsilon_{st}) + 2(\varepsilon_d - \varepsilon_{st}) \cdot e^{(bs)}}{(b - 1) + (1 + bs) \cdot \exp(bs)} \tag{3.69}$$

Weiterhin erhält man die folgenden Ausdrücke für die Gleichgewichtskonstanten K_{12}:

$$\underline{1.:} \quad K_{12} = s \cdot (1 + 2s)/c^o, \tag{3.70}$$

$$\underline{2.:} \quad K_{12} = s/(1 - s)^2 \cdot c^o, \tag{3.71}$$

$$\underline{3.:} \quad K_{12} = s \cdot \left[(1 + bs) \cdot \exp(bs) + (b - 1)\right]/b \cdot c^o. \tag{3.72}$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen läßt sich mit der im folgenden beschriebenen Prozedur K_{12} aus den gemessenen scheinbaren molaren Absorptionskoeffizienten ε^* bei der Wellenlänge des Maximums der Monomerbande berechnen:

Als erstes berechnet man sich theoretische Kurven von ε^* als Funktion von s für das jeweilige Modell nach den Glei-

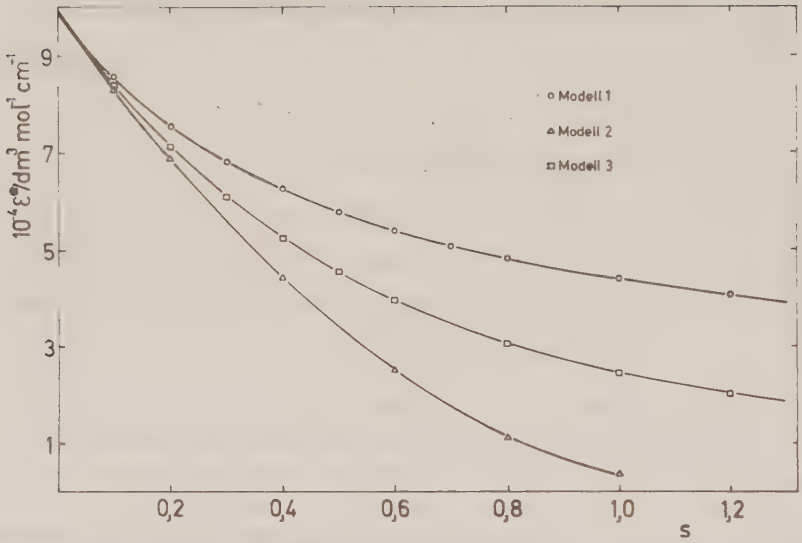


Abb. 7: ε^* als Funktion von s für die drei Modelle nach den Gleichungen (3.67), (3,68) und (3.69)

chungen (3.67), (3.68) und (3.69). In Abbildung 7 sind als Beispiel die Kurven für Pyronin G bei 20°C und 5 MPa gezeichnet. Die Werte für ε_m, ε_d und ε_{st} erhält man durch Extrapolation aus den aufgenommenen Spektren. ε_m wird durch das in Kapitel 3.6 beschriebene Verfahren gewonnen. Die direkte Bestimmung durch Aufnahme der Spektren bei sehr kleinen Konzentrationen ($< 10^{-6}$ mol kg^{-1}) ist mit einer zu großen Ungenauigkeit behaftet und daher nicht geeignet. Die positiv geladenen Farbstoffionen werden an den Glaswänden der Gefäße und Küvetten adsorbiert, wodurch man zu kleine Werte für ε_m findet.

ε_d erhält man durch Auftragung von ε^* gegen $1/\sqrt{c^\circ}$ in

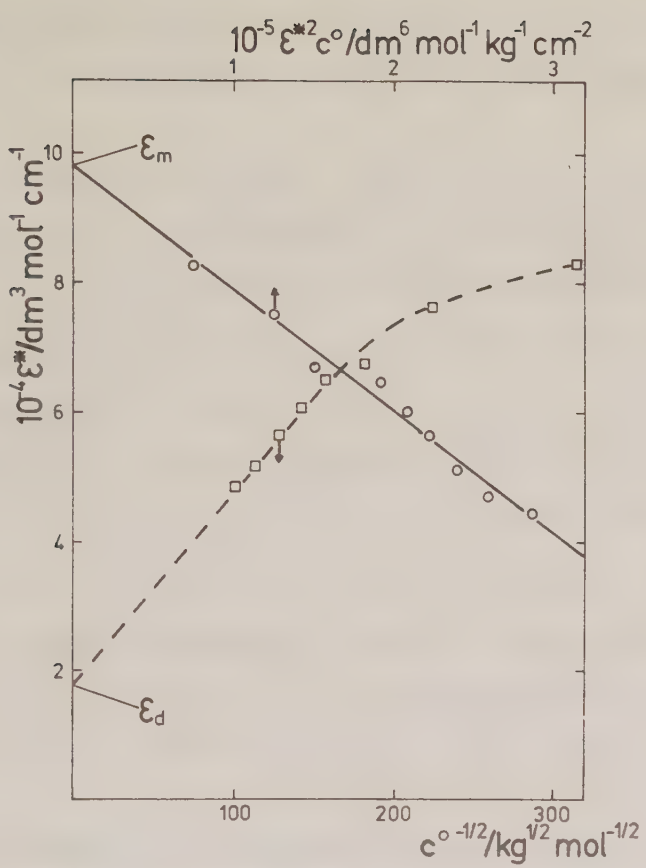


Abb. 8: Extrapolationsverfahren zur Bestimmung von ε_m und ε_d am Beispiel Pyronin G bei 20°C und 5MPa

einem Bereich, in dem die Konzentration noch nicht zu hoch ist, so daß noch keine wesentliche Aggregation über den Dimerstatus hinaus vorliegt, und anschließende Extrapolation auf $1/\sqrt{c^{\circ}} \rightarrow 0$[74]. Abbildung 8 zeigt am Beispiel Pyronin G bei 20°C und 5 MPa das Extrapolationsverfahren für ε_m und ε_d. Der erhaltene Wert für ε_d ist zwangsläufig mit einer recht

großen Ungenauigkeit behaftet, was jedoch kein schwerwiegendes Problem darstellt, da K_{12} nicht sehr stark von ε_d abhängt.

Der Absorptionskoeffizient für die höher aggregierten Spezies ε_{st} sollte prinzipiell durch Messung der Spektren bei sehr hohen Konzentrationen ($> 10^{-3}$ mol kg^{-1}) bestimmt werden können. Allerdings kommt man dann bei Methylenblau und Pyronin G bereits in den Bereich der Löslichkeitsgrenze, so daß man auch hierbei auf ein Extrapolationsverfahren angewiesen ist. Nach einem Vorschlag von Robinson et al.[10] trägt man hierzu ε^* gegen K_{12}^{-1} bei konstanter Konzentration und variabler Temperatur auf und extrapoliert auf $K_{12}^{-1} \longrightarrow 0$. In dieser Arbeit wurde das Verfahren dahin geändert, daß K_{12}^{-1} nicht durch Temperaturvariation sondern durch Erhöhung des Druckes verändert wurde. Dazu wurden die nach der Methode von Ghosh (Kapitel 3.6) bestimmten Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit vom Druck verwendet.

Führt man diese Extrapolationsverfahren bei verschiedenen Wellenlängen durch (für ε_{st} siehe Abbildung 9), dann lassen sich die Spektren der einzelnen Spezies ermitteln. In Abbildung 10 ist dies für Pyronin G durchgeführt worden. Die Absorptionsmaxima verschieben sich vom Monomeren (546 nm) über die Dimeren (503 nm) zu den höheren Aggregaten (490 nm) zu immer kürzeren Wellenlängen und verlieren an Intensität. Ein möglicher isosbestischer Punkt zwischen M- und D-Bande sollte bei 514 nm zu finden sein. Man erkennt weiterhin in der Abbildung 10, daß die Dimeren und die höheren Aggregate

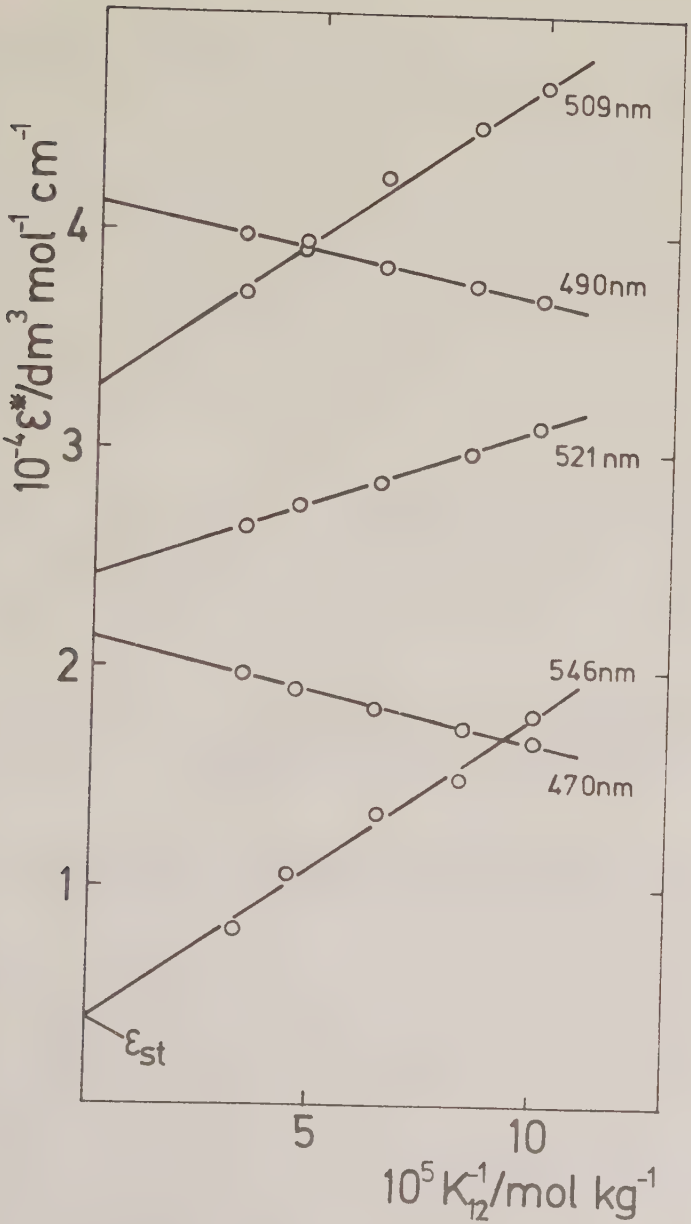


Abb. 9: Extrapolationsverfahren zur Bestimmung von ε_{st} bei verschiedenen Wellenlängen am Beispiel Pyronin G bei 20°C und 5 MPa

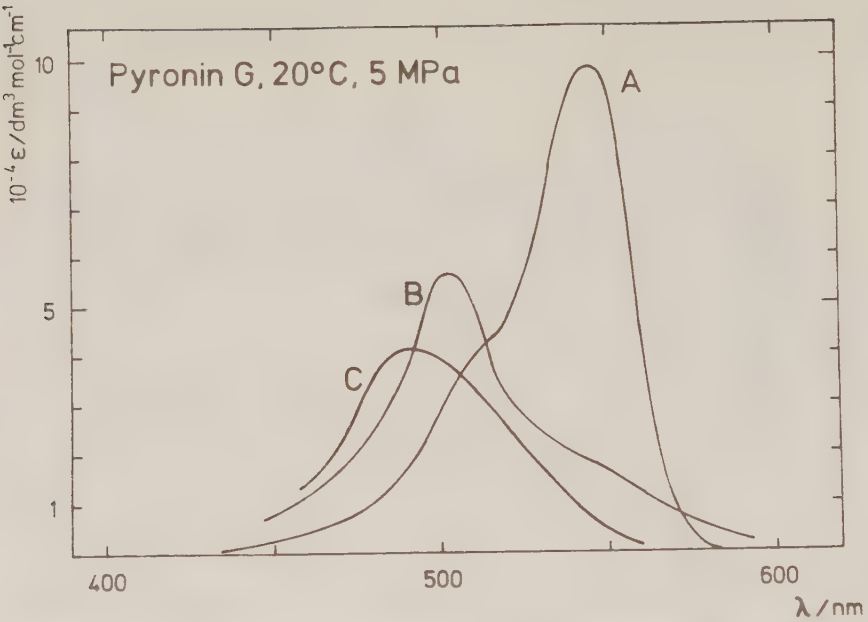


Abb. 10: Spektren der drei Spezies von Pyronin G in wäßriger Lösung: A - Monomer-Spektrum, B - Dimer-Spektrum, C - Spektrum der höheren Aggregate

bei 546 nm (M-Bande) auch eine nicht zu vernachlässigende Absorption aufweisen.

Im zweiten Schritt, nachdem die theoretischen Kurven von ε^* als Funktion von s berechnet und gezeichnet worden sind, ermittelt man für die gemessenen ε^* aus den Zeichnungen $\varepsilon^* = f(s)$ (z.B. Abbildung 7) die zugehörigen Werte für s, entsprechend den drei Modellen, woraus sich dann nach (3.70), (3.71) und (3.72) die jeweiligen K_{12}-Werte ergeben. Der Fall, der über den gesamten Konzentrationsbereich einen konstanten Wert für K_{12} liefert, sollte den Aggregationsprozeß am besten beschreiben.

3.8 Auswertung der Relaxationsexperimente

Die Verfolgung des Reaktionsablaufes erfolgt spektralphotometrisch. Das Meßsignal besteht aus einer mit einem Oszillographen registrierten Spannungsänderung ΔU als Funktion der Zeit. Die gemessene Spannung U ist dem vom Photomultiplier gelieferten Photostrom i proportional und der wiederum der auf den Photomultiplier treffenden Lichtintensität I.

Bei Annahme der Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes, die in diesem Fall der kleinen Änderung der Lichtintensität berechtigt ist, erhält man

$$\Delta U \sim \Delta i \sim \Delta I = I_o \cdot \exp\left[-2{,}303 \cdot \varrho \cdot d \cdot \sum_i \varepsilon_i (c_i + \Delta c_i)\right] - I_o \cdot \exp\left[-2{,}303 \cdot \varrho \cdot d \cdot \sum_i \varepsilon_i \cdot c_i\right] \quad . \quad (3.73)$$

Für hinreichend kleine Änderungen der Lichtintensität ist die relative Änderung des Meßsignals dann proportional zur absoluten Änderung der Konzentrationen der beteiligten Reaktionspartner

$$\Delta A = -\frac{\Delta U}{U} = 2{,}303 \cdot \varrho \cdot d \cdot \sum_i \varepsilon_i \cdot \Delta c_i \quad . \quad (3.74)$$

Die Relaxationszeit läßt sich dann direkt aus dem zeitlichen Verlauf von ΔU bestimmen

$$\Delta A(t) = -\frac{\Delta U(t)}{U(t=0)} = 2{,}303 \cdot \varrho \cdot d \cdot \sum_i \left[\varepsilon_i \cdot \Delta c_i (t = \infty) \cdot (1 - e^{-t/\tau})\right]. \quad (3.75)$$

Die Auftragung von $\ln[U(t) - U(t = \infty)]$ gegen die Zeit ergibt eine Gerade mit der Steigung $-1/\tau$.

Nach Gleichung (3.36) sollte eine Auftragung des Quadrates der reziproken Relaxationszeit gegen die Ausgangskonzentration eine Gerade ergeben, aus deren Steigung und Ordinatenabschnitt sich die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion berechnen lassen. Die Messungen an Methylenblau und Pyronin G in wäßriger Lösung zeigen jedoch eine starke Abweichung von der Linearität, da kein reines Monomer-Dimer-Gleichgewicht vorliegt. Mit steigender Konzentration, wenn auch höhere Assoziate auftreten, werden die Kurven zunehmend flacher. Aus diesem Grund wird ebenfalls das von Robinson et al. entwickelte Aggregationsmodell[10] zur Auswertung der kinetischen Experimente herangezogen[11].

Die Kinetik der Assoziation nach dem Schema (3.52) erscheint recht kompliziert, da normalerweise für n Spezies $(n - 1)$ Relaxationszeiten auftreten. Das bedeutet, daß wegen der Überlagerung mehrerer Relaxationszeiten der gleichen Größenordnung ein kontinuierliches Relaxationsspektrum vorliegt. In diesem Fall ist die Relaxationskurve nicht mehr durch einen einfachen exponentiellen Abfall gekennzeichnet. Zur Analyse eines solchen kontinuierlichen Relaxationsspektrums bietet sich das Konzept der "mittleren Relaxationszeit"[52] an. Die mittlere Relaxationszeit τ^* wird folgendermaßen definiert:

$$\tau^{*-1} = \Delta A^{-1} \cdot \left(\frac{dA}{dt}\right)_{t=0} . \qquad (3.76)$$

Der Kehrwert der mittleren Relaxationszeit ist also die Tangente an die Relaxationskurve zur Zeit t = 0, dividiert durch die Relaxationsamplitude ΔA. Einfache geometrische Überlegungen führen zu dem Ergebnis, daß τ^* gleich dem Schnittpunkt der Tangente mit der Linie $A(t = \infty)$ ist (Abbildung 11).

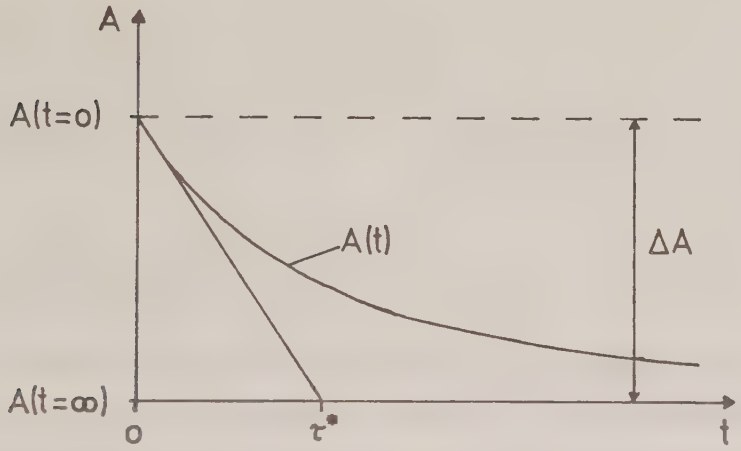


Abb. 11: Definition der mittleren Relaxationszeit τ^*

Die Absorbanz einer Lösung, in der die drei Spezies Monomer, Dimer und höhere Assoziate vorkommen, die über die Gleichgewichte (3.52) miteinander verknüpft sind, ist durch Gleichung (3.65) gegeben. Eine Kombination mit (3.76) ergibt dann

$$\tau^{*-1} = \Delta A^{-1} \cdot \left(\frac{dA}{dt}\right)_{t=0}$$

$$= \varepsilon_m \left(\frac{dc_m}{dt}\right)_{t=0} + 2\varepsilon_d \left(\sum_{n=2}^{n+1} \frac{dc_n}{dt}\right)_{t=0} + \varepsilon_{st} \left(\sum_{n=2}^{n+1} (n-2) \frac{dc_n}{dt}\right)_{t=0} . \quad (3.77)$$

Die zugehörigen Geschwindigkeitsgleichungen lauten

$$\frac{dc_m}{dt} = -2k_1 \cdot c_m^2 + 2k_{-1} \cdot c_d - \sum_{n=2}^{\infty} (k_n \cdot c_m \cdot c_n - k_{-n} \cdot c_{n+1}) \quad (3.78)$$

und

$$\frac{dc_n}{dt} = k_{n-1} \cdot c_m \cdot c_{n-1} - k_{-(n-1)} \cdot c_n + k_{-n} \cdot c_{n+1} - k_n \cdot c_m \cdot c_n . \quad (3.79)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Reaktionsenthalpie für jeden Schritt des Reaktionssystems gleich der Reaktionsenthalpie für die Dimerisierung ist ($\Delta H_{n,n+1} = \Delta H_{12}$), erhält man daraus (Einzelheiten siehe [11]) die allgemeine Gleichung für die mittlere Relaxationszeit

$$\tau^{*-1} = \Delta A^{-1} \left[2(\varepsilon_d - \varepsilon_m) k_1 \bar{c}_m^2 + (\varepsilon_{st} - \varepsilon_m) \bar{c}_m \sum_{n=2}^{\infty} k_n \bar{c}_n \right] \cdot \frac{\Delta H_{12}}{RT^2} \Delta T . \quad (3.80)$$

Hieraus lassen sich dann für die drei Fälle des Modells von Robinson et al.[10,11] folgende Beziehungen ableiten:

1.: Monomer-Dimer-Modell, $K_{12} \gg K_{n,n+1}$

$$\tau_1^{*-1} = \tau_1^{-1} = 4k_1 \cdot \bar{c}_m + k_{-1} = k_{-1}(4s + 1). \quad (3.81)$$

Diese Gleichung ist identisch mit der in Kapitel 3.5 abgeleiteten Gleichung (3.34) für ein allgemeines Assoziations--Dissoziations-Gleichgewicht.

2.: $K_{n,n+1} = K_{12}$, $(n = 2,3,\ldots)$

Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion nahezu diffusionskontrolliert ist, gilt bei Annahme ausreichend ähn-

licher Diffusionskoeffizienten $k_n \simeq k_1$ und damit auch $k_{-n} \simeq k_{-1}$, so daß sich die folgende Beziehung ergibt

$$\tau_2^{*-1} = k_{-1}(1+s)\,\frac{(\varepsilon_m - \varepsilon_d) - s(\varepsilon_m - 2\varepsilon_d + \varepsilon_{st})/2}{(\varepsilon_m - \varepsilon_d) - s(\varepsilon_m - 2\varepsilon_d + \varepsilon_{st})}. \qquad (3.82)$$

3.: $K_{n,n+1} = K_{12}\,(b/n)$, $(n = 2,3,\ldots)$, $b = 1$

Wie im Fall 2 soll gelten $k_n \simeq k_1$. Daraus folgt dann

$$\tau_3^{*-1} = k_{-1}(1 + 3s + s^2)\cdot \qquad (3.83)$$
$$\left[\frac{(\varepsilon_m - \varepsilon_d) + (e^s - 1)/2(\varepsilon_m - \varepsilon_{st})}{(\varepsilon_m - \varepsilon_d) - (\varepsilon_d - \varepsilon_{st})(1 - e^s) + s(\varepsilon_m - 2\varepsilon_d + \varepsilon_{st})/2}\right].$$

Da in den Fällen 2 und 3 τ^{*-1} von den Absorptionskoeffizienten abhängt, muß die Relaxationszeit auch zwangsläufig wellenlängenabhängig sein. Dies kann experimentell bestätigt werden. Umgekehrt läßt sich daraus auch der Schluß ziehen, daß man es beim Vorliegen einer wellenlängenabhängigen Relaxationszeit mit einer "multistep"-Assoziationsreaktion zu tun haben muß.

Bei einer festen Wellenlänge hängt τ^* dann nur noch von s und k_{-1} ab, bzw. umgekehrt k_{-1} von τ^* und s. Zur Auswertung der kinetischen Experimente werden also die Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion k_{-1} in Abhängigkeit von s und den gemessenen τ^*-Werten berechnet. Das Modell, bei dem sich über den gesamten Konzentrationsbereich ein möglichst konstanter Wert für k_{-1} ergibt, sollte das Aggre-

gationsverhalten der Farbstoffe am besten beschreiben können. Weiterhin sollten für ein System die thermodynamischen und die kinetischen Untersuchungen das gleiche Ergebnis bezüglich des optimalen Modells ergeben.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion k_1 ergeben sich dann aus

$$k_1 = k_{-1} \cdot K_{12} \qquad (3.84)$$

4. Experimentelles

4.1 Hochdruck-Kabel-Temperatursprungapparatur

Die Relaxationsmessungen wurden in einer von K.G. Liphard[80] entwickelten und im Rahmen dieser Arbeit in einigen wesentlichen Teilen verbesserten Hochdruck-Kabel-Temperatursprungapparatur durchgeführt. Das Konstruktionsprinzip basiert auf einer von G.W. Hoffman[53,70] gebauten und von D. Pörschke[81] verbesserten Kabel-Temperatursprunganlage für Normaldruckmessungen.

Die Abbildung 12 gibt einen schematischen Überblick über die Apparatur, die sich in drei Hauptbaugruppen gliedern läßt: 1. den Hochspannungsteil (Teile 1 - 4), 2. den Hochdruckteil (5 - 8) und 3. das optische System mit der elektronischen Registriereinheit (9 - 14).

Als Hochspannungskabel (1) wird ein 5 m langes Koaxial--HF-Impulskabel der Firma Felten und Guilleaume AG, Köln, Typ RG 220/U Spezial mit einem Wellenwiderstand von 50 Ohm verwendet. Der Innenleiter besteht aus einem massiven Kupferdraht von 6,6 mm Durchmesser und der Außenleiter aus einem Kupferdrahtgeflecht von 24,4 mm Durchmesser. Das Dielektrikum besteht aus Polyethylen, die Außenisolierung aus Spezial-PVC von 2 mm Wandstärke. Dieses Kabelstück besitzt eine Kapazität von 510 pF. Auf 80 kV aufgeladen, beträgt die gespeicherte elektrische Energie etwa 1,6 J.

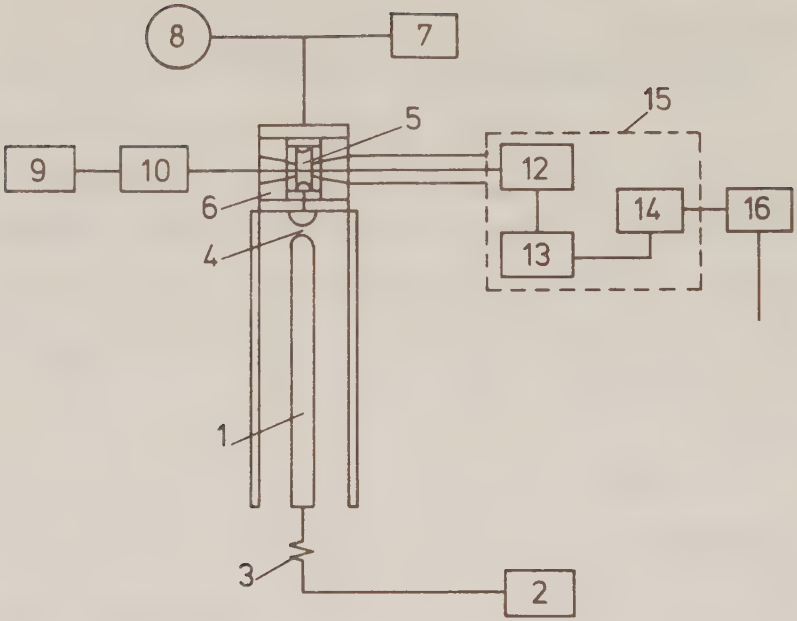


Abb. 12: Schematische Zeichnung der Apparatur (Erläuterungen im Text)

Die Hochspannung wird von einem Hochspannungsgenerator (2) der Firma Universal Voltronics Corporation, Modell Nr. BAL-100 - 5.5, erzeugt. Über drei in Serie geschaltete 500 MΩ-Ladewiderstände wird der Innenleiter des Kabels aufgeladen. Diese Widerstände (3) schließen das Kabel an der Ladeseite "offen" ab (siehe Kap. 3.3) und verhindern ein schnelles Wiederaufladen des Kabels nach erfolgtem Temperatursprung - die Aufladezeit beträgt RC/2 ≈ 0,8 s im Vergleich zur Dauer des Entladeimpulses von ca. 100 ns.

Der Innenleiter des Kabels ist von der Meßzelle im Auto-

ven durch eine Hochdruckfunkenstrecke (4) isoliert. Die Konstruktion der Funkenstrecke - Abbildung 13 zeigt einen Längsschnitt durch die Funkenstrecke - ist auf eine möglichst kleine Störung des Wellenwiderstandes ausgelegt, das heißt, daß, bis auf den Raum zwischen den Elektroden, der Wellenwiderstand überall ca. 50 Ω beträgt. Der Außenmantel und die Elektroden bestehen aus Messing und das Dielektrikum aus Polyethylen. Die Elektrodenoberflächen wurden nach dem Polieren galvanisch vernickelt, wodurch eine höhere Durchschlagsfestigkeit erreicht werden konnte. Die Entladung wird durch einen Druckabfall von ca. 10 bar auf Atmophärendruck mit Hilfe zweier Magnetventile ausgelöst. Als Druckgas wird Stickstoff verwendet, der zur besseren Isolierung noch über Molekularsieb 4 Å getrocknet wird. Aus Sicherheitsgründen sind der Außenleiter des Kabels sowie die übrigen Teile der Apparatur geerdet.

Erwähnt werden soll noch, daß alternativ zum Kabel ein Anschlußstück für eine konventionelle Hochspannungsversorgung mit einer Kondensatorentladung[82,83] konstruiert wurde. Da jedoch bei den Messungen nur mit der Kabelentladung gearbeitet wurde, wird hier auf eine ausführliche Beschreibung dieser Anordnung verzichtet. Es ist jedoch prinzipiell möglich, diese Apparatur auch auf konventionelle Art zu betreiben. Der Vorteil der Anordnung wäre ein größerer Temperatursprung, allerdings auf Kosten einer wesentlich längeren Anstiegszeit.

Abbildung 14 zeigt einen Schnitt durch die verwendete

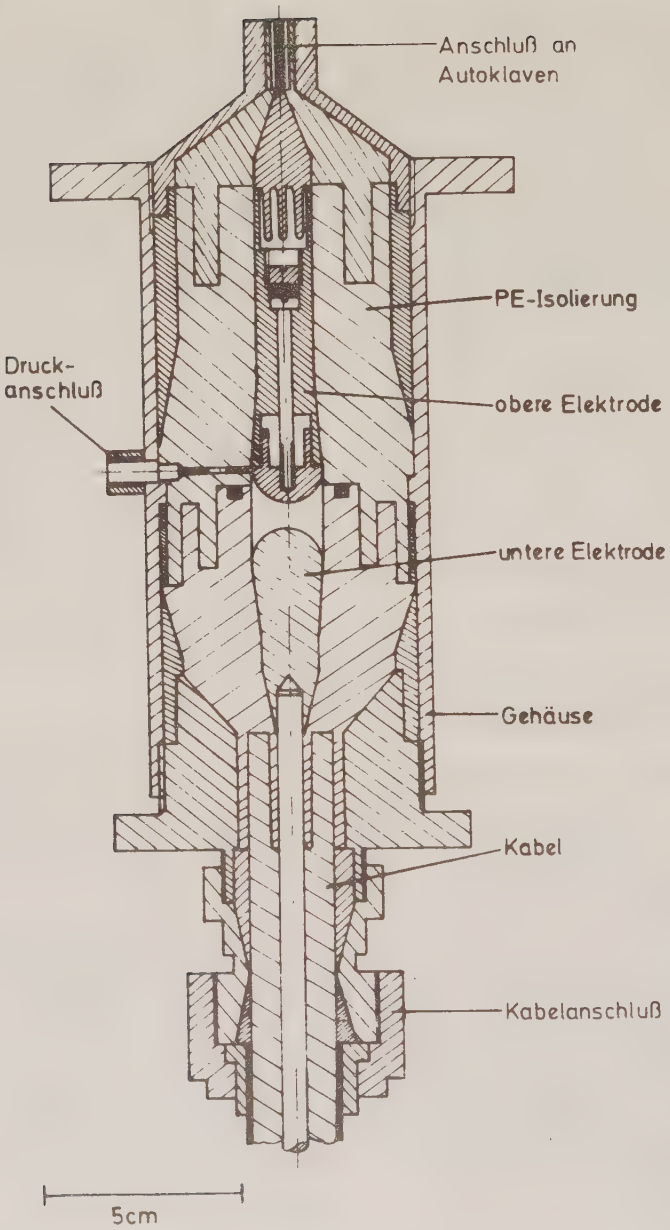


Abb. 13: Längsschnitt durch die Hochdruckfunkenstrecke

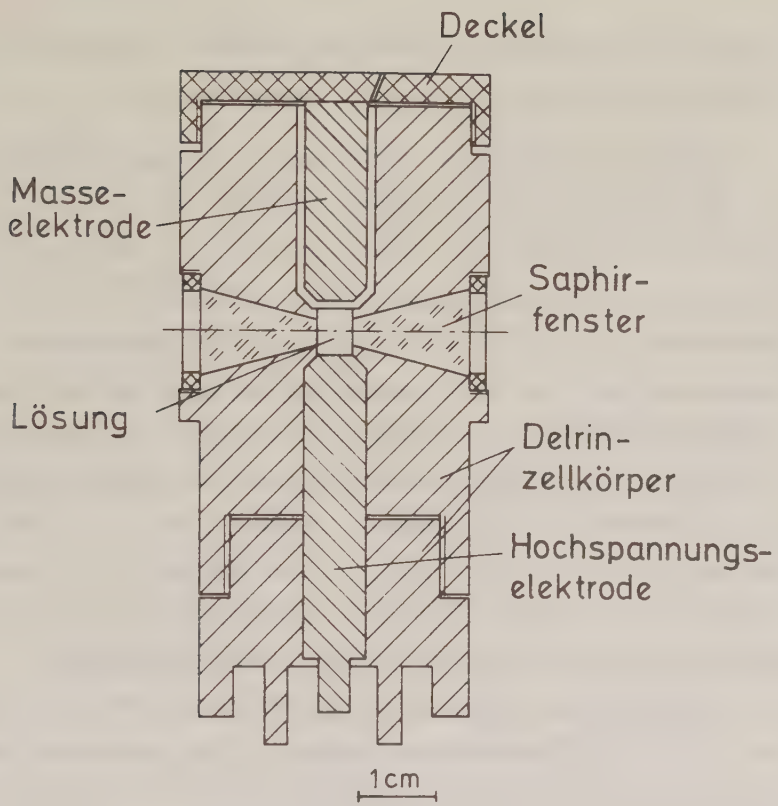


Abb. 14: Längsschnitt durch die Meßzelle

Meßzelle (5), die in Anlehnung an übliche Temperatursprung--Meßzellen konstruiert wurde, wobei hier jedoch auch wieder sorgfältig auf die Anpassung des Wellenwiderstandes geachtet werden mußte. Sie besteht aus einem zylindrisch gedrehten Zellenkörper von 39 mm Durchmesser aus Delrin (Polyoximethylen - Homopolymer), das gute elektrische (hohe Durchschlagsfestigkeit von 49 kV/mm und eine nicht zu hohe Dielektizitätszahl von 3,6) und gute mechanische (hohe Streck-

spannung σ_s) Eigenschaften besitzt. Außerdem zeichnet es sich durch sehr gute chemische Beständigkeit aus.

Die Meßzelle besitzt zwei Edelstahlelektroden aus Inconel 718. Die untere Hochspannungselektrode ist im Delrinsockel der Zelle flüssigkeitsdicht verschraubt und über einen Steckkontakt mit der Hochspannungsdurchführung des Autoklaven verbunden, während die obere Masseelektrode am Metalldeckel der Zelle befestigt ist, der über einen Schleifkontakt aus Kupfer mit der Autoklavenwand (Masse) leitend verbunden ist. Zwischen den Elektroden - der Abstand beträgt 7 mm - befindet sich der Raum für die Meßlösung mit einem quadratischen Querschnitt von 4 mm Kantenlänge, so daß sich ein Volumen von etwa 110 μl ergibt. Der Gesamtinhalt der Meßzelle beträgt etwa 700 μl und das effektive Volumen, also das beim Temperatursprung tatsächlich erwärmte Volumen, etwa 140 μl, wie Eichmessungen ergeben haben. Auf zwei sich gegenüberliegenden Seiten des Innenraumes befinden sich zur optischen Beobachtung zwei konisch geschliffene Saphirfenster, die bündig mit den Innenwänden abschließen. Die Elektroden besitzen planparallele Oberflächen, wodurch gewährleistet wird, daß sich während der Entladung zwischen den Fenstern ein homogenes elektrisches Feld aufbaut, so daß eine gleichmäßige Aufheizung erfolgt. Zur Vermeidung hoher Feldstärken an den Kanten der oberen Elektrode wurden diese sorgfältig abgerundet.

Diese Meßzelle wird für die Messungen in einen Hochdruckautoklaven (6) eingesetzt. Der Zellensockel paßt genau in

die komplementär zu ihm ausgebildete Mäanderform des Delrinbechers im Autoklavenboden. Durch eine Bohrung im Deckel der Meßzelle findet ein Druckausgleich statt, so daß die Innenbohrung des Autoklaven und die Meßlösung unter demselben Überdruck stehen. Die Meßzelle braucht also nicht druckfest zu sein.

Der verwendete Hochdruckautoklav ist im Längsschnitt in Abbildung 15 zu sehen. Er besteht aus einem Edelstahlzylinder (Nimonic 90) mit einem äußeren Durchmesser von 125 mm und einer Höhe von 145 mm. Er ist ausgelegt für Drücke bis 300 MPa in einem Temperaturbereich von -50 bis 100°C. Im Innern befindet sich eine Bohrung von 39,5 mm Durchmesser zur Aufnahme der Meßzelle. Der Autoklav wird von beiden Seiten durch je einen 45 mm starken O-Ring-gedichteten Deckel aus Nimonic 90 verschlossen. Diese Deckel werden durch je acht M18-Schrauben der Qualität K 12 gehalten.

In Höhe der Meßzellenfenster befinden sich im Autoklaven ebenfalls auf zwei sich gegenüberliegenden Seiten druckfeste Saphirfenster. Zusätzlich ist noch im rechten Winkel dazu ein weiteres Fenster vorhanden, so daß neben Durchlichtbeobachtungen auch Fluoreszenz- oder Streulichtmessungen möglich sind. Die zylindrischen Saphire mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Stärke von 15 mm werden in die Fensterhalter aus 17-4-PH-Stahl eingeklebt, die durch durchbohrte Schrauben aus demselben Material gehalten werden. Die Dichtung gegen die Autoklavenwand erfolgt mittels eines Teflonringes.

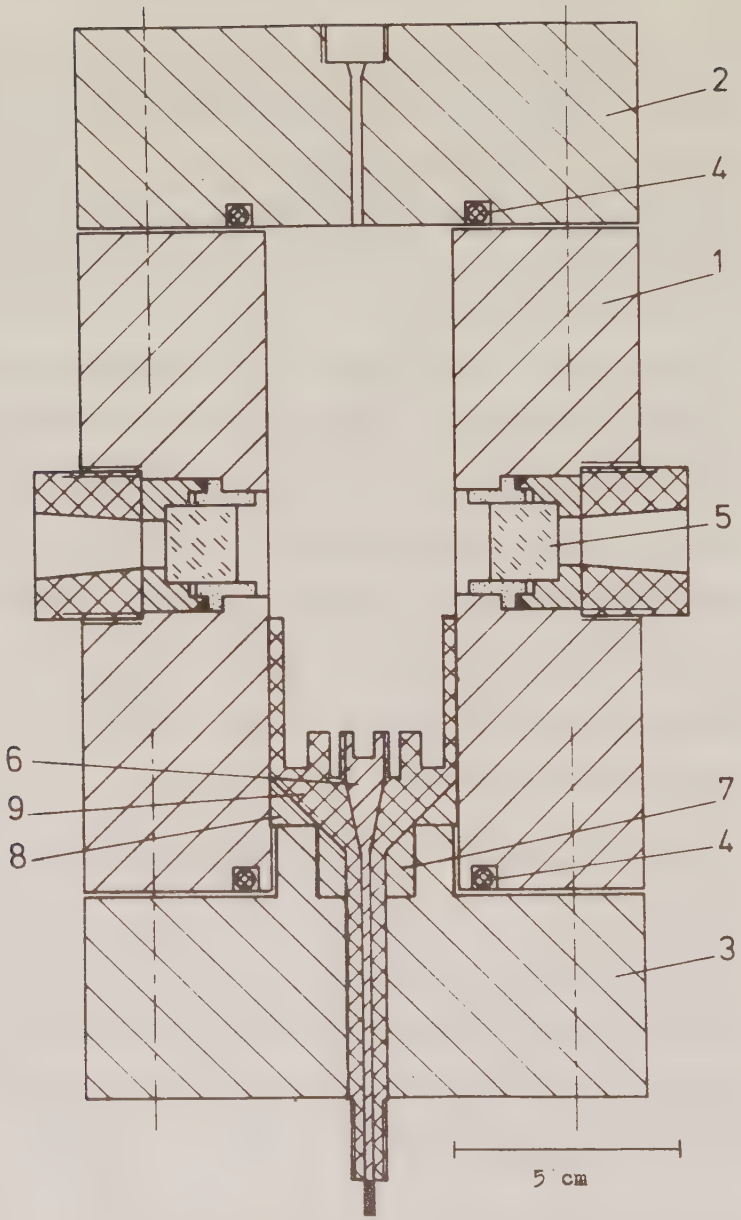


Abb. 15: Längsschnitt durch den Hochdruckautoklaven: 1 - Edelstahlzylinder, 2,3 - oberer und unterer Deckel, 4 - O-Ringe, 5 - Saphirfenster, 6 - Elektrodenstecker, 7,8 - Stützringe, 9 - Delrinbecher

Den schwierigsten Punkt der Konstruktion dieses Autoklaven stellte die Hochspannungsdurchführung im unteren Deckel dar. Sie muß drei Kriterien erfüllen:

1. druckfest bis 300 MPa und
2. durchschlagsfest bis mindestens 100 kV sein sowie
3. einen Wellenwiderstand von 50 Ω aufweisen.

Die erste von K.G. Liphard[80] entwickelte Version mit einer Dichtung durch einen eingeklebten Saphir bewährte sich nicht, da an der Klebestelle zwischen Saphir und dem Polyethylenrohr (Teile 7 und 8 der Abbildung 3 in [80]) jeweils nach kurzer Zeit elektrische Durchschläge auftraten.

In Anlehnung an eine elektrische Durchführung, die A. Jost[65,82] für seine Temperatursprung-Autoklaven verwendet hatte, wurde dann eine neue Konusdichtung entwickelt, die in Abbildung 15 (Teile 6 bis 9) dargestellt ist. Sie besteht aus einem Delrinbecher, einem Edelstahlelektrodenstecker und zwei Stützringen. Diese Stützringe waren notwendig, um den unteren Autoklavendeckel ohne weitere Bearbeitung verwenden zu können. Der untere Stützring wird anstelle des Saphirs in den Flansch eingeklebt. Der zylindrische Delrinbecher verjüngt sich von 39,5 mm Durchmesser mit einem 90°-Konus bis auf den Durchmesser des Schaftes von 7,5 mm, passend zur Bohrung im Autoklavenboden. Die Innenbohrung des Delrinschaftes beträgt 1,5 mm im Durchmesser, so daß sich eine Wandstärke von 3 mm ergibt. Da die Durchschlagsfestigkeit des Materials mit 49 kV/mm angegeben ist,

ergibt sich daraus, daß die Hochspannungsdurchführung für Spannungen von weit über 100 kV ausgelegt ist.

Nach dem Einbau in den Autoklaven wird der Schaft des Delrinbechers mit dem Dielektrikum und der Elektrodenstecker mit der oberen Elektrode der Funkenstrecke verschraubt. Die dadurch erzielte Vorspannung reicht für eine Dichtung im Anfangsdruckbereich aus. Bei höheren Drücken wird der konische Teil des Steckers weiter in den Konus des Delrinbechers gepreßt und sorgt so für eine ausreichende Dichtung. Beim Abdrücken des Autoklaven mit Wasser war die Hochspannungsdurchführung bis 200 MPa dicht. Die Messungen wurden bis 150 MPa durchgeführt.

Zur Thermostatisierung ist der Autoklav von einem enganliegenden doppelwandigen Kupfermantel umgeben, der von thermostatisiertem Wasser durchströmt wird. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Stahlmantel-Thermoelement, das druckdicht über die Druckzuleitungskapillare im oberen Flansch des Autoklaven in den Deckel der Meßzelle eingeführt wird. Der Druck wird in einem Membrankompressor (7) MK 3000 der Firma Nova Swiss erzeugt und kann auf einem Bourdonmanometer (8) der Firma Heise mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,4 MPa abgelesen werden.

Die spektralphotometrische Registriereinrichtung besteht aus einer Lampe (9), einem Monochromator (10), mehreren Linsensystemen und einem Photomultiplier (12), die auf einer optischen Bank der Firma Spindler und Hoyer montiert sind.

Dieses System ist auf eine möglichst hohe Lichintensität ausgelegt. Das für die Messung entscheidende Signal-Rausch--Verhältnis S/N (signal to noise) ist durch die folgende Beziehung gegeben

$$(S/N)^2 = \frac{\Phi_v \cdot K_a}{2e \cdot \Delta f} \qquad (4.1)$$

mit Φ_v = Lichtstrom in lm, K_a = Kathodenempfindlichkeit in A/lm und Δf = Frequenzbandbreite in Hz. Daraus folgt, daß bei gegebener Kathodenempfindlichkeit des Photomultipliers und gegebener Bandbreite das Signal-Rausch-Verhältnis sich mit steigendem Lichtstrom verbessert. Deshalb wird als Lichtquelle eine Xe-Hg-Hochdrucklampe (9) mit einer Leistung von 600 W (Hanovia Nr. 941 B 1) verwendet. Sie besitzt einen sehr kleinen Lichtbogen mit einem hohen Helligkeitsgrad (ca. 4000 cd/mm^2). Lichtbogeninstabilitäten, die bei diesen Lampen auftreten, stören die Messungen im Mikrosekundenbereich nicht, da sie eine maximale Frequenz von einigen Tausend Hz aufweisen.

Mit einem Kondensor aus zwei Quarzlinsen mit Brennweiten von 25 mm wird möglichst viel Licht auf den Eingangsspalt eines Hochintensitätsmonochromators (10) der Firma Bausch und Lomb fokussiert. Der Ausgangsspalt des Monochromators wird mittels zweier Quarzlinsen (f = 150 mm) im Zentrum der Meßzelle abgebildet. Hinter dem Austrittsfenster des Autoklaven fällt das Licht durch eine weitere Quarzlinse gebündelt auf einen Photomultiplier.

Um die Meßlösungen nicht länger als für eine Messung nötig der hohen Lichtintensität auszusetzen, wurde in den Strahlengang vor dem Monochromator ein Fotoverschluß eingebaut. Beim Öffnen des Verschlusses wird gleichzeitig ein Magnetventil an der Funkenstrecke geöffnet, wodurch der Druck abfällt und die Entladung ausgelöst wird (Schaltung der Magnetventile siehe Abbildung 4.6 in [70]).

Wegen der hohen elektrischen Feldstärken, die während der Entladung in der Meßlösung auftreten (bis ca. 150 kV/cm), kann es in der Zelle zu Lichterscheinungen auf Grund von Elektrolumineszenzen kommen. Da diese Lichtblitze während der ersten Mikrosekunden nach dem Temperatursprung auftreten, können sie die Messungen erheblich stören. Durch den Einbau schmalbandiger Interferenzfilter der entsprechenden Beobachtungswellenlänge zwischen Meßzelle und Photomultiplier lassen sich diese Effekte jedoch recht gut gut eliminieren[81].

Als Photomultiplier (12) wird eine Röhre EMI 9558 QB verwendet, die im sichtbaren und im UV-Spektralbereich empfindlich ist. Ihre Anstiegszeit beträgt ca. 10^{-8} s. K.G. Liphard[80] benutzte alle Dynoden und betrieb die Röhre über einen Arbeitswiderstand von 50 Ω , wodurch sich eine Anstiegszeit von ca. 10 ns ergab. Das Signal-Rausch-Verhältnis war jedoch bei dieser Anordnung zu schlecht, so daß sie sich für die weiteren Messungen als nicht brauchbar erwies. Daraufhin wurden mehrere in der Literatur[70,84,87,88] beschriebene Photomultiplierschaltungen nachgebaut, die für den benötigten Zeitbereich (Anstiegszeiten $\leq$ 50 ns) geeignet sein sollten, und

zwar für die Röhren EMI 9558 QB und RCA 1P28. Diese Versuche führten jedoch nicht zum gewünschten Erfolg. Schließlich wurde für uns von der Firma Seitner eine Kathodenfolgerschaltung für die EMI-Röhre mit einem schnellen FET-Operationsverstärker NS LH 0032 C entwickelt (Abbildung 16). Der Kathodenfolger macht den Ausgang zum Verstärker niederohmig. Als Hochspannungsnetzgerät für die Dynodenspannung wird ein hochstabilisiertes Gerät der Firma Ortec (Typ 456) benutzt, das bei einer maximalen Spannung von 3 kV eine Konstanz von ± 0,01 %/h aufweist. Diese Stabilität der Dynodenspannung ist unbedingt erforderlich, da die Verstärkung der Photomultiplierröhre etwa mit der 5. Potenz der Spannung verläuft.

Die vom Photomultiplier erhaltenen Meßsignale werden auf einem Speicheroszillographen (13) der Firma Tektronics (Typ 7623) analog gespeichert. Die Kurven können zur Auswertung vom Bildschirm abfotografiert werden. Normalerweise wird der Oszillograph jedoch nur als Verstärker betrieben und das Signal in einem Transienten Recorder 8100 (14) der Firma Biomation digital gespeichert.*) Der Digitalspeicher besitzt ein vertikales Auflösungsvermögen von 8 bit. Die Zeitachse ist in 2048 Punkte aufgeteilt mit einer maximalen Auflösung von 10 ns pro Punkt. Der Speicherinhalt kann mit einer Fre-

---

*) An dieser Stelle möchte ich mich beim Lehrstuhl für Physikalische Chemie I und beim Institut für Thermo- und Fluiddynamik - Experimentelle Gasdynamik - sehr herzlich für die leihweise Zurverfügungstellung eines Transienten Recorders Biomation 8100 bedanken.

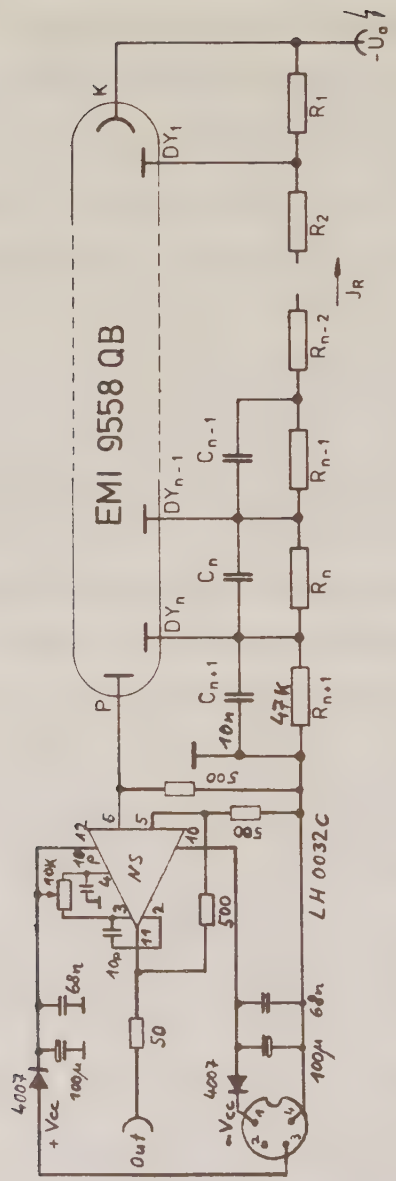


Abb. 16: Photomultiplier- und Kathodenfolgerschaltung

quenz von 1 kHz auf einem Oszillographen sichtbar gemacht oder mit einer Geschwindigkeit von 100 Punkten pro Sekunde auf einem X-Y-Schreiber der Firma Hewlett Packard (Typ 7044 A) zur Auswertung gezeichnet werden. Die Auslösung der gesamten elektronischen Einheit erfolgt über eine induktive Schleife, die um das Entladungskabel der Apparatur gewickelt ist. Im Moment der Kabelentladung wird der in der Stellung "single sweep" betriebene Oszillograph getriggert, der wiederum über den +gate-Ausgang verzögerungsfrei den Transientenrekorder auslöst.

Während der Entladung fließen sehr hohe Ströme (bis ca. 1000 A), die starke elektromagnetische Felder induzieren. Um die elektronischen Geräte von diesen Einstreuungen abzuschirmen, wurden alle Teile in einem Faradaykäfig (15) untergebracht und ihre Versorgungsspannung über ein Hochfrequenzfilter (16) der Firma Siemens geglättet. Zusätzlich ist der Photomultiplier noch durch eine μ-Metallabschirmung geschützt. Auf diese Weise konnten die elektromagnetischen Störsignale auf ein Minimum beschränkt werden.

4.2 Hochdruckautoklav für spektralphotometrische Untersuchungen

Für die Gleichgewichtsmessungen im Spektralphotometer (Beckmann Acta CIII) wurde ein Hochdruckautoklav[82,83] verwendet, der als Längsschnittzeichnung in Abbildung 17 zu sehen

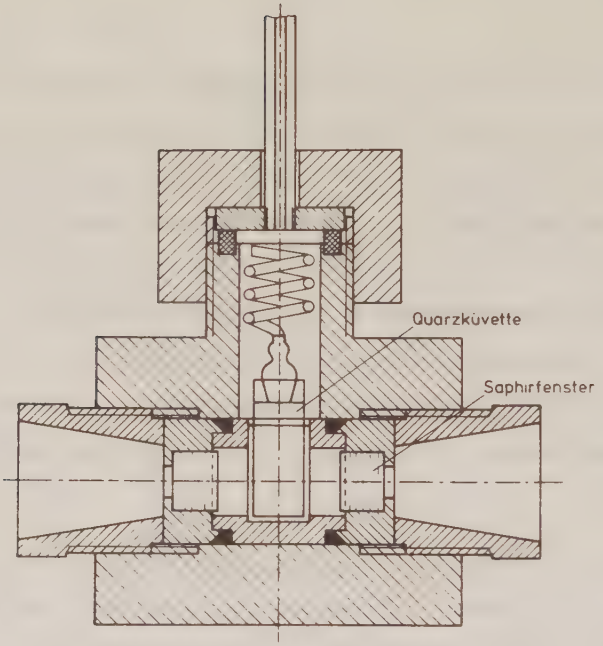


Abb. 17: Hochdruckautoklav für spektralphotometrische Untersuchungen

ist. Er ist aus 17-4-PH-Stahl gefertigt und für Drücke bis 250 MPa ausgelegt. Auf zwei sich gegenüberliegenden Seiten befinden sich zwei Saphirfenster, die nach demselben Prinzip wie die Temperatursprungautoklavenfenster gedichtet werden. Der Autoklav wird durch eine Überwurfmutter verschlossen, durch die durch eine Bohrung das Druckübertragungsmedium Stickstoff zugeführt wird. Der Druck wird mit einem Membrankompressor MK 3000 der Firma Nova Swiss erzeugt und kann auf einem Bourdonmanometer der Firma Heise mit einer Genauigkeit von ± 0,3 MPa abgelesen werden.

Die mit der zu untersuchenden Lösung gefüllten Quarzküvet-

ten mit einer Schichdicke bis zu 20 mm können mittels einer Führung optisch justiert in den Autoklaven gestellt werden. Der Raum zwischen Küvette und Fenster wird zur Vermeidung von Reflexionen mit Wasser gefüllt. Die Küvetten können wahlweise mit einer Kapillare als Diffusionsstrecke oder einem Silikonschlauch als Drucküberträger verschlossen werden. Dadurch wird vermieden, daß sich Stickstoff in der zu untersuchenden Flüssigkeit löst. Vergleichende Messungen haben jedoch ergeben, daß gelöster Stickstoff keinen meßbaren Einfluß auf die Absorbanz der in dieser Arbeit untersuchten Systeme hat.

Zur Temperierung wird der Autoklav durch ein eingebautes Röhrensystem von thermostatisiertem Wasser durchströmt. Die Temperatur kann durch ein an der Unterseite des Autoklaven eingeführtes Stahlmantel-Thermoelement direkt an der Quarzküvette gemessen werden. Die Temperaturkonstanz ist besser als $\pm$ 0,05 K.

Zur Messung wird der Autoklav durch Anschlagswinkel reproduzierbar in den Sample-Strahlengang des Spektralphotometers eingebaut.

4.3 Testmessungen

Das Zeitauflösungsvermögen der Temperatursprungapparatur wurde mit Hilfe der Protontransferreaktion zwischen Phenolrot (A^{2-}, AH^-) und dem NH_4^+/NH_3-Puffersystem

$$NH_4^+ + A^{2-} \rightleftharpoons NH_3 + AH^- \qquad (4.2)$$

bestimmt. Unter den Bedingungen

$c^o_{NH_4^+} = 2$ M, $c^o_{NH_3} = 300$ mM (entsprechend einem pH von 8,5) und
$c^o_A = c_{A^{2-}} + c_{AH^-} = 10^{-4}$ M

besitzt das System eine Relaxationszeit von 4,8 ns[70]. Da die chemische Relaxationszeit also wesentlich schneller als die berechnete Anstiegszeit der Apparatur ist, läßt sich so die Maschinenzeit τ_m messen. Abbildung 18 zeigt die Absorptionsänderung als Funktion der Zeit bei dem genannten System.

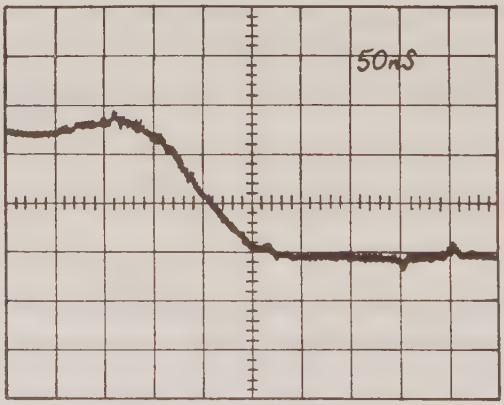


Abb. 18: Zeitauflösung der Apparatur: Absorptionsänderung als Funktion der Zeit bei einer schnellen Protontransferreaktion (Phenolrot - NH_3/NH_4^+)

Das Experiment wurde bei einer Wellenlänge von 557 nm, bei 5 MPa und 20°C Endtemperatur durchgeführt. Der Temperatursprung betrug 3 K. Die Anstiegszeit, definiert als die Zeit

zwischen 10% und 90% der Absorptionsänderung, beträgt etwa 100 ns. Damit ist sie doppelt so lang wie die berechnete Zeit für den Temperatursprung. Die Gründe dafür sind in Kapitel 3.3 dargestellt worden. Messungen bei höheren Drücken ergaben keine wesentliche Veränderung in der Zeitauflösung der Apparatur.

4.4 Eichung der Temperatursprungzelle

Da die Temperatur nach dem Temperatursprung einen definierten Wert erreichen muß, ist es notwendig, die Höhe des Temperatursprunges als Funktion der Hochspannung am Kabel in Abhängigkeit vom Druck zu eichen. Dazu wird die Temperaturabhängigkeit der Absorption eines gepufferten Farbstoffsystems bei verschiedenen Drücken im Spektralphotometer mit der im Kapitel 4.2 beschriebenen Hochdruckmeßzelle bestimmt. Parallel dazu mißt man die Absorptionsänderung der gleichen Lösung unter den gleichen Bedingungen in der Temperatursprungapparatur in Abhängigkeit der angelegten Hochspannung. Eine Korrelation der beiden Meßreihen liefert eine Funktion des Temperatursprunges von der angelegten Hochspannung. Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß das Spektralphotometer in dekadischen Logarithmen geeicht ist, während die Größe der Absorptionsänderung in der Temperatursprungapparatur auf dem natürlichen Logarithmus basiert, so daß die Absorptionswerte des Spektralphotometers noch mit ln 10 multipliziert werden müssen. Zusätzlich ist noch die unter-

schiedliche Schichtdicke zu berücksichtigen.

Als Indikatorsystem zur Eichung diente eine $5 \cdot 10^{-5}$ molale Phenolrotlösung in 0,05 molalem Trispuffer mit einem pH von 7,4. Dieses System eignet sich besonders gut, weil es erstens einen sehr großen Effekt zeigt und zweitens der Absorptionskoeffizient sich innerhalb der optischen Bandbreite der Temperatursprungmessung (ca. 6 nm) nicht wesentlich verändert, da Phenolrot ein relativ breites Absorptionsmaximum besitzt.

Typische Eichkurven sind in den Abbildungen 19 bis 21 wiedergegeben. Während bei reinem Wasser als Lösungsmittel die Höhe des Temperatursprunges bei 100 MPa gegenüber 5 MPa um etwa 3% abnimmt, erhält man bei Zusatz von 10% Methanol eine Erhöhung um etwa 2,5%.

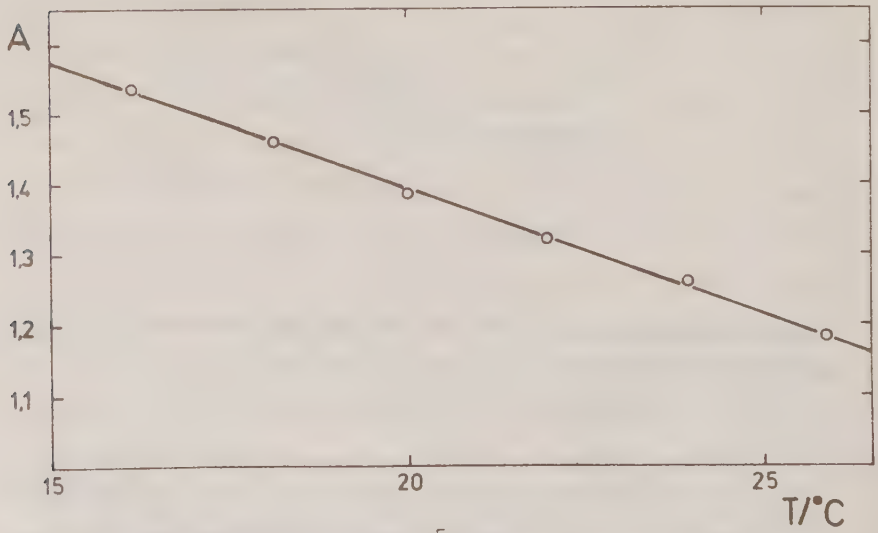


Abb. 19: Absorbanz einer $5 \cdot 10^{-5}$ molalen Phenolrotlösung (pH = 7,4, p = 5 MPa, I = 1,0 mol kg^{-1}) als Funktion der Temperatur

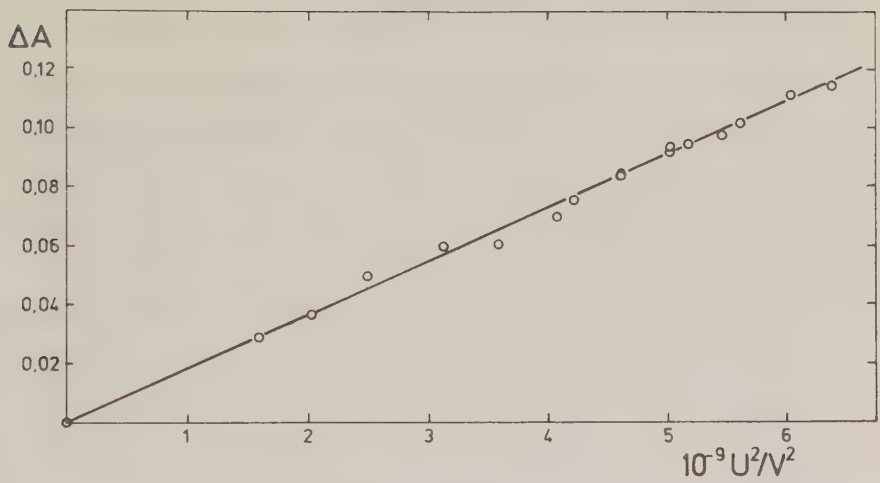


Abb. 20:
Absorptionsänderung der gleichen Lösung wie in Abb. 19 als Funktion der angelegten Hochspannung in der Temperatursprung-apparatur bei einer Start-temperatur von 18°C

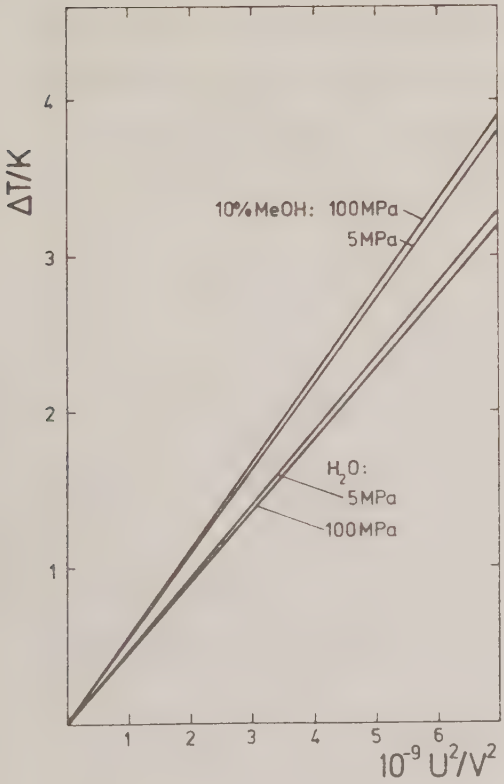


Abb. 21:
Eichkurven für die Temperatursprungmeßzelle

4.5 Substanzen und ihre Reinigung

Methylenblau ($C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$, 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiazin-5-ium-chlorid) ist als Chlorid (Riedel de Haen, DAB 7) hygroskopisch und schwierig zu standardisieren. Deshalb wurde es nach der Methode von Tzung[89] als Thiocyanat gefällt und durch Umkristallisation aus Ethanol/Wasser gereinigt. Nach der Reinigung ergab sich ein Absorptionskoeffizient ε_m (665 nm) von (99000 ± 1000) $dm^3\ mol^{-1}cm^{-1}$. Die Literaturwerte liegen zwischen 71800 und 98000 $dm^3\ mol^{-1}cm^{-1}$, eine Zusammenstellung findet man bei Spencer und Sutter[24]. Bergman und O'Konski[90] vermuten, daß käufliches Methylenblau noch durch einige Prozent Trimethylthionin, das durch Demethylierung von MB entsteht, verunreinigt ist. Zu kleine Werte für den Absorptionskoeffizienten werden auch durch die Nichtbeachtung der Adsorption von Farbstoffionen an den Glaswänden der Gefäße und Küvetten erhalten.

Pyronin G ($C_{17}H_{19}N_2O^+Cl^-$, N(6-(Dimethylamino)-3H-xanthen-3-yliden)-N-methyl-methanaminium-chlorid) (Merck, für die Mikroskopie, und Baker, grade) war stark verunreinigt. Beim Lösen in heißem Methanol blieb etwa 75% als unlöslicher, fast farbloser Rückstand zurück. Horobin und Murgatroyd[91] geben diesen Rückstand als "Dextrin und Salz" an. Aus der Methanollösung ließ sich etwa 12% noch stark verunreinigter Farbstoff durch Zugabe von Ether wieder ausfällen. Das bedeutet, in der gekauften Substanz waren weniger als 10% reiner Farbstoff enthalten.

Es wurden mehrere Versuche unternommen, den Farbstoff rein zu gewinnen, und zwar durch Umkristallisation aus Methanol, durch Säulenchromatographie, durch ein Ionenaustauschverfahren und durch Extraktion. Jedoch erwiesen sich alle Versuche als ungeeignet, da bei den gereinigten Produkten kein konstanter Absorptionskoeffizient gefunden werden konnte. Das Ionenaustauschverfahren und die Säulenchromatographie waren deshalb nicht zweckmäßig, weil die Hauptfraktion schlecht bzw. gar nicht mehr eluierbar war, während sich Verunreinigungen recht gut abtrennen ließen.

Daraufhin wurde versucht, ähnlich wie beim Methylenblau, Pyronin G als Rhodanid zu fällen. 5 g käufliches PG wurden in heißem Methanol gelöst und nach Abtrennung des unlöslichen Rückstandes mit Ether wieder ausgefällt. Dieser rohe Farbstoff wurde anschließend in 200 ml mit HCl angesäuertem Wasser aufgenommen. Nach Zugabe einer Lösung von 500 mg KSCN in 50 ml Wasser erhielt man einen dunkelroten Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde. Ausbeute: 0,41 g rote, schillernde Kristalle, entsprechend 8,2%. Der Absorptionskoeffizient ε_m (546 nm) betrug (98000 ± 1000) $dm^3\ mol^{-1}cm^{-1}$, der sich auch nach mehrfacher Umkristallisation aus Methanol nicht mehr veränderte. Da dieser Wert höher ist als alle in der Literatur angegebenen (13000[92], 45900[93], 70000[94], 84600[95] und 91000[96] $dm^3\ mol^{-1}cm^{-1}$), muß man davon ausgehen, daß diese Autoren mit mehr oder weniger stark verunreinigtem Farbstoff gearbeitet haben.

NaCl (Baker, p.a.), KNO_3 (Merck, p.a.) und wasserfreies

Methanol (Baker, GC-Analyse - 99,6%) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Der pH-Wert wurde mit 0,1 n HCl (Fixanal, Riedel de Haen) eingestellt. Das verwendete Wasser war dreifach in einer Quarzdestillationsanlage destilliert, und der Stickstoff (Messer Griesheim) zur Druckübertragung hatte eine Reinheit von 99,999%.

4.6 Ausführung der Messungen

Die Meßlösungen wurden durch Verdünnen von Stammlösungen bereitet, die durch Einwiegen der Substanzen hergestellt worden waren. Die Gesamtkonzentration war auf ± 3% genau. Alle Lösungen wurden durch Zusatz von HCl auf einen pH von 3 eingestellt. Im sauren Medium liegen beide Farbstoffe Methylenblau und Pyronin G in nichtprotonierter Form vor. Die monoprotonierte Form des Methylenblaus MBH^{2+} tritt erst merklich bei einem pH unterhalb von 1 auf[107]. Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten von 1 bis zum neutralen Bereich zeigen keine Unterschiede im Spektrum der beiden Farbstoffe[24,93]. Die Einstellung der Lösungen auf einen konstanten, sauren pH-Wert dient zur Standardisierung der Messungen und zur Vermeidung der basenkatalysierten Demethylierung[90].

Die Ionenstärke der Lösungen (MB: 1,5 mol kg^{-1}, PG: 1,0 mol kg^{-1}) wurden mit KNO_3 bzw. NaCl eingestellt. Spencer und Sutter[24] fanden bei Methylenblau keine Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Ionenstärke, was jedoch zweifelhaft er-

scheint, da in dieser Arbeit eine sehr starke Abhängigkeit der Assoziationskonstanten von der Ionenstärke festgestellt wurde, so daß auch die Relaxationszeit beeinflußt werden sollte. Die hohen Ionenstärken von 1,0 bzw. 1,5 mol kg^{-1} sind für die kinetischen Messungen notwendig, und zwar zur Einstellung des Widerstandes der Meßlösung auf einen Wert von ca. 50Ω, um eine entsprechend kurze Anstiegszeit des Temperatursprunges zu erreichen (siehe Kap. 3.3).

Zur Vermeidung von Meßfehlern wurde die Temperatursprungzelle nach jeweils fünf Experimenten neu gefüllt, obwohl eine Zersetzung der Lösungen auch nach mehr als zehn Temperatursprüngen nicht beobachtet werden konnte. Der Temperatursprung betrug in allen Fällen (3,0 ± 0,1) K.

An den folgenden Systemen wurde die Druckabhängigkeit der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der Selbstassoziation gemessen:

1. Pyronin G in H_2O (I = 1,0 mol kg^{-1} (NaCl)), T = 293,15 K
2. Pyronin G in H_2O/5% MeOH (I = 1,0 mol kg^{-1}), T = 293,15 K
3. Pyronin G in H_2O/10% MeOH (I = 1,0 mol kg^{-1}), T = 293,15 K
4. Pyronin G in H_2O (I = 1,0 mol kg^{-1}), T = 303,15 K
5. Methylenblau in H_2O (I = 1,5 mol kg^{-1} (KNO_3)), T = 293,15 K

Da die direkte Methode zur Bestimmung der mittleren Relaxationszeit, also das Anlegen einer Tangente an die teilweise stark verrauschten Meßkurven (siehe Kap. 3.8) mit einer erheblichen Ungenauigkeit verbunden ist, wurde τ^* durch Auf-

tragung von $\ln\left\{\left[A(t) - A(t=\infty)\right] / \Delta A\right\}$ gegen die Zeit ermittelt. Und zwar wurde dabei nur der erste Teil - bis etwa zur ersten Halbwertszeit - berücksichtigt, der in allen Fällen eine gute Gerade ergab. Die Abweichung der Relaxationskurven von der Exponentialform nimmt mit steigender Konzentration und steigendem Druck, entsprechend einer Zunahme höherer Assoziate, zu. Die zur Auswertung verwendeten mittleren Relaxationszeiten wurden aus 5 bis 10 Experimenten gemittelt. Ihr mittlerer Fehler beträgt rund ± 10%.

5. Dichtemessungen

5.1 Apparatur und Methode

Da die Absorptionskoeffizienten dichteabhängig sind und nur wenige pVT-Daten von wäßrigen NaCl-[97] und KNO_3-Lösungen[98] und keine von ternären Mischungen mit Methanol zur Verfügung stehen, wurden die notwendigen Dichtemessungen unter Druck selbst durchgeführt, und zwar in einem von Engels[99] für die Bestimmung von Exzeßvolumina entwickelten Hochdruckdilatometer. Da diese Apparatur an anderer Stelle ausführlich beschrieben ist, zum Beispiel in [99,100], soll hier nur sehr kurz darauf eingegangen werden.

Abbildung 22 zeigt einen Längsschnitt durch die Dilatometermeßzelle, die zur Messung in einen Hochdruckautoklaven eingebaut wird, also selbst keiner Druckdifferenz zwischen innen und außen ausgesetzt ist. Das Innenvolumen der Zelle beträgt etwa 28 cm^3. Im oberen Teil befinden sich in zwei konzentrischen Kammern, die nach unten durch Quecksilber abgeschlossen werden, etwa 5 cm^3 der zu untersuchenden Lösung. Eine Volumenänderung in der Zelle bedingt eine Bewegung des Kolbens im Innenrohr der Zelle, der den Zelleninhalt gegen das Druckübertragungsmedium Wasser abschließt. Die Dichtung des Kolbens gegen die gehonte Rohrwand erfolgt mittels eines O-Ringes und zweier mit Quecksilber gefüllter Nuten. Die Kolbenstellung im Innenrohr wird mit Hilfe einer induktiven Anzeige bestimmt.

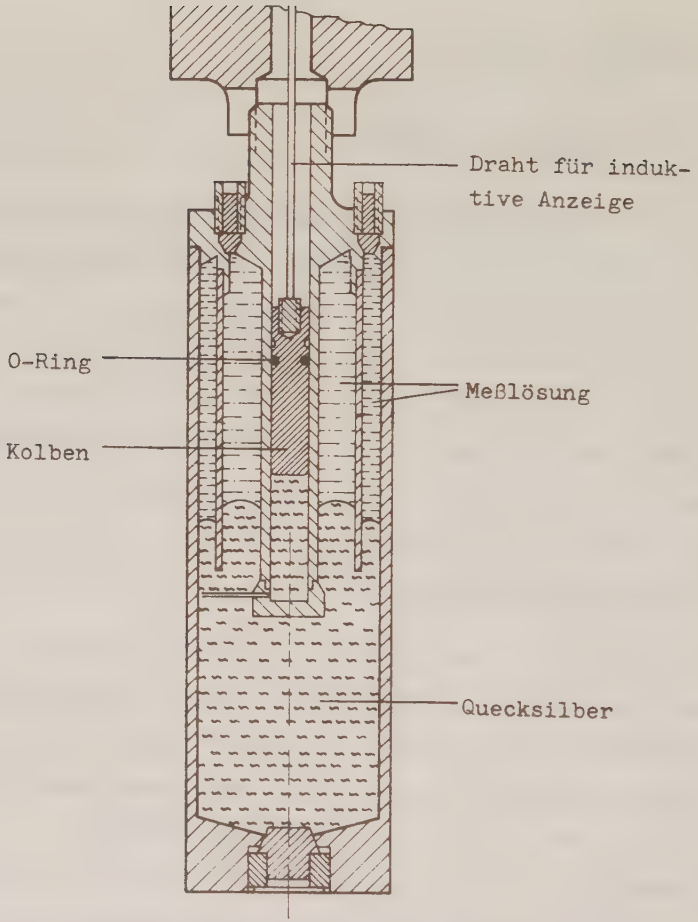


Abb. 22: Meßzelle zur Dichtemessung unter Druck

Der Autoklav mit der eingebauten Meßzelle läßt sich absolut auf ± 0,1 K mit einer Konstanz während einer Meßreihe von besser als ± 0,01 K thermostatisieren. Der Druck wird mit zwei Bourdonmanometern mit einer Genauigkeit von ± 0,1% des Maximalausschlages von 100 bzw. 300 MPa gemessen.

Die Dichten der Lösungen bei Normaldruck wurden in einem Pyknometer gemessen. Eine Eichung mit reinem Wasser ergab eine Genauigkeit von $\pm\ 2 \cdot 10^{-4}$ g cm^{-3}.

Da unterhalb von 10 MPa die Reproduzierbarkeit der Kolbenstellung nicht gewährleistet ist, können in der Apparatur nur Volumenänderungen in Abhängigkeit vom Druck von 10 MPa an aufwärts gemessen werden. Es ist also nicht möglich, das absolute Volumen der Flüssigkeit unter Druck direkt zu bestimmen. Aus diesem Grund wird die von Hayward[103] gefundene empirische Isothermengleichung in der Form

$$K'_H = \frac{V(p_o) \cdot (p - p_o)}{V(p_o) - V(p)} = B'_o + B'_1(p - p_o) + B'_2(p - p_o)^2 \qquad (5.1)$$

benutzt, um die Volumenänderung als Funktion des Druckes anzupassen[100-102]. $V(p)$ und $V(p_o)$ bedeuten die Volumina beim Druck p bzw. beim Anfangsdruck p_o = 10 MPa. Die Konstanten der Gleichung B'_o, B'_1 und B'_2 werden mit einem Tischrechner nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den Meßwerten $\Delta V = V(p_o) - V(p)$ und $\Delta p = p - p_o$ bestimmt. Dazu wird ein Iterationsverfahren angewendet, wobei im ersten Schritt das unbekannte Volumen bei 10 MPa $V(p_o)$ durch das Volumen der Flüssigkeit bei Normaldruck V(0,1 MPa) ersetzt wird, das man aus den gemessenen Normaldruckdichten und der eingewogenen Substanzmenge erhält. Man ermittelt so ein korrigiertes $V(p_o)$, das wiederum in die Gleichung (5.1) eingesetzt wird. Dieses Verfahren wird bis zur Konvergenz fortgesetzt, was in der Regel nach zwei Schritten der Fall ist.

Die Volumenänderung der Lösung $\Delta V = V(p) - V(p_o)$ läßt sich aus der gemessenen Gesamtvolumendifferenz ΔV_{exp} in Abhängigkeit vom Druck berechnen, die sich aus drei Anteilen zusammensetzt:

$$\Delta V_{exp} = \Delta V + \Delta V_{Hg} + \Delta V_{Zelle} , \qquad (5.2)$$

der Volumenänderung der Lösung ΔV, der des Quecksilbers in der Zelle ΔV_{Hg} und der der Zelle selbst ΔV_{Zelle}. Das ΔV_{Zelle} wird mit Quecksilber geeicht, dessen Dichtedaten unter Druck mit ausreichender Genauigkeit bekannt sind[104]. Mit denselben Daten wird auch ΔV_{Hg} berechnet.

5.2 Ergebnisse

Die gemessenen Dichten der wäßrigen Lösungen:

1. 1,0 molale NaCl
2. 1,0 molale NaCl/5% MeOH
3. 1,0 molale NaCl/10% MeOH
4. 1,5 molale KNO_3 (alle bei 20°C)
5. 1,0 molale NaCl bei 30°C

sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Meßgenauigkeit $\Delta\rho$ beträgt $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ g cm^{-3}. Als Testsubstanz zur Abschätzung der Genauigkeit des Verfahrens wurde reines Wasser verwendet. Ein Vergleich mit den sehr zuverlässigen Werten von Kell und Whalley[105] und von Fine und Millero[106] bis 100 MPa ergab eine

Übereinstimmung von besser als $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ g cm^{-3}.

Wie für Wasser[103] und andere Salzlösungen[100,101] gezeigt wurde, ist ein linearer Ansatz

$$K_H = \frac{V(0,1\ \text{MPa}) \cdot (p/\text{MPa} - 0,1)}{V(0,1\ \text{MPa}) - V(p)} = B_o + B_1(p/\text{MPa} - 0,1) \qquad (5.3)$$

ausreichend, um die Meßergebnisse im Rahmen der experimentellen Fehler darzustellen. Die Konstanten der Hayward-Gleichung (5.3) sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 1:

Gemessene Dichten ϱ / g cm^{-3} der wäßrigen Salzlösungen in Abhängigkeit vom Druck

	T = 293,15 K				T = 303,15 K
	NaCl: 1,0 mol kg^{-1}			KNO_3:	NaCl:
p/MPa		5% MeOH	10% MeOH	1,5molkg^{-1}	1,0molkg^{-1}
0,1	1,0392	1,0302	1,0226	1,0978	1,0365
5	1,0413	1,0322	1,0246	1,0999	1,0385
50	1,0591	1,0497	1,0416	1,1181	1,0560
100	1,0774	1,0677	1,0591	1,1366	1,0735
150	1,0941	1,0842	1,0754	1,1536	1,0894
200	1,1094	1,0994	1,0906	1,1692	1,1042

Tabelle 2:

Konstanten der Hayward-Gleichung (5.3)

	T = 293,15 K				T = 303,15 K
	NaCl: 1,0 mol kg^{-1}			KNO_3:	NaCl:
		5% MeOH	10% MeOH	1,5molkg^{-1}	1,0molkg^{-1}
B_o	2471,1	2515,4	2572,4	2571,8	2533,4
B_1	3,497	3,306	3,202	3,516	3,653

6. Meßergebnisse und Diskussion

6.1 Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Die Abbildungen 23 und 24 zeigen die Druckabhängigkeit zweier Absorptionsspektren von Pyronin G in wäßriger Lösung bei 20°C und einer Ionenstärke von 1,0 mol kg^{-1} (NaCl), einmal bei einer Einwaagekonzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ mol kg^{-1} sowie bei $8 \cdot 10^{-5}$ mol kg^{-1}. Mit steigendem Druck nimmt bei der niedrigen Konzentration der scheinbare molare Absorptionskoeffizient der Monomerbande bei 546 nm stark ab, während gleich-

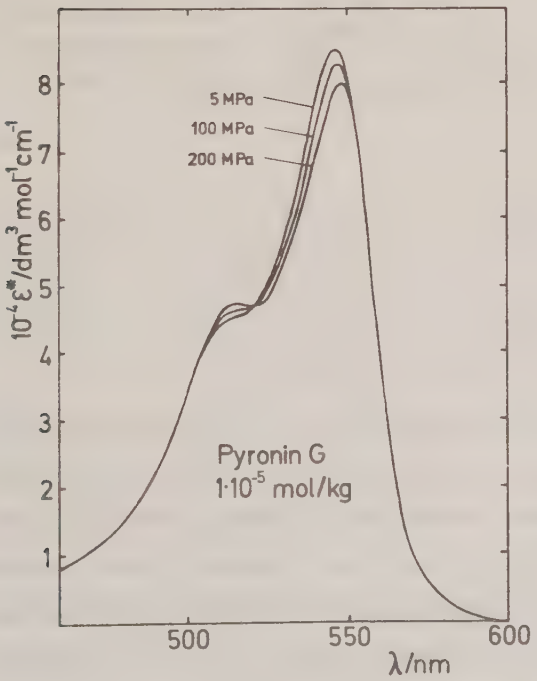


Abb. 23:
Druckabhängigkeit des scheinbaren molaren Absorptionskoeffizienten bei geringer Farbstoffkonzentration

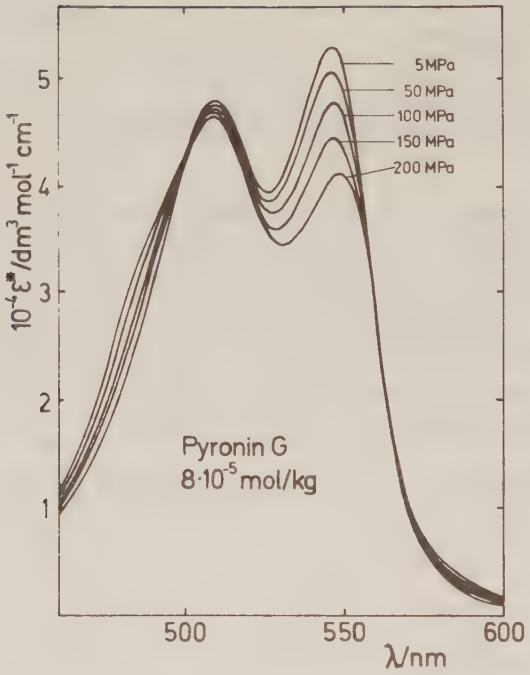


Abb. 24:
Druckabhängigkeit des scheinbaren molaren Absorptionskoeffizienten bei hoher Farbstoffkonzentration

zeitig der der Dimerbande bei 510 nm zunimmt. Zwischen beiden ist bei ungefähr 521 nm ein isosbestischer Punkt zu erkennen, so daß man davon ausgehen kann, daß bei dieser Konzentration noch ein reines Monomer-Dimer-Gleichgewicht vorliegt.

Bei der höheren Konzentration ist dies jedoch nicht mehr der Fall. Zwar verschiebt sich auch hier das Verhältnis von M- zu D-Bande stark zu Gunsten des Dimeren, aber ein isosbestischer Punkt tritt nicht mehr auf. Vielmehr nimmt auch die absolute Höhe der D-Bande ab, und es erscheint, zu kürzeren Wellenlängen verschoben, eine Schulter im Spektrum, die höheren Aggregaten zuzuordnen ist.

In den Abbildungen ist noch ein weiteres charakteristisches Merkmal der Hochdruckspektren zu erkennen, nämlich die leichte Rotverschiebung der M-Bande um 2 bis 3 nm bei einem Druckanstieg von 5 auf 200 MPa. Diese Bandenverschiebung findet man häufig bei Absorptionsspektren organischer Ionen in polaren Lösungsmitteln unter Druck[9,32]. Sie wird Lösungsmitteleffekten, insbesondere der Erhöhung der Dielektrizitätszahl, zugeordnet[32,108].

Bei Methylenblau zeigte sich bei der höchsten Konzentration von $6 \cdot 10^{-5}$ mol kg^{-1} bei Drücken ab 100 MPa eine eigenartige Abweichung in den Spektren. Die Absorbanz wurde mit zunehmendem Druck außergewöhnlich klein. Eine Erklärung für dieses Phänomen kann nur darin bestehen, daß der Farbstoff seine Löslichkeitsgrenze überschritten hatte und auszufallen begann.

Die erhaltenen Spektren der fünf untersuchten Systeme in Abhängigkeit vom Druck und der Konzentration wurden nach den in den Kapiteln 3.6 und 3.7 beschriebenen Methoden ausgewertet. Bei der Auftragung von $(c^o - c_m)/c_m^2$ gegen die Monomerkonzentration c_m, entsprechend der Gleichung (3.51) nach der Methode von Ghosh[74], erhält man für jeden Druck gute Geraden. Die daraus bestimmten Werte für K_{12} und K_{23} sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt. Die Genauigkeit bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_{12} beträgt bei dieser Methode etwa ± 10%. Die Werte für die Trimerisierungskonstante K_{23} sind mit einer viel größeren Unsicherheit behaftet, da sie von der Wahl des Absorptionskoeffizienten ε_d bei der

Tabelle 3:

Gleichgewichtskonstanten 10^{-4} K_{12}/ kg mol^{-1} der fünf untersuchten Systeme nach der Methode von Ghosh - Gleichung (3.51)

p/MPa	Pyronin G 20°C	Pyronin G 5% MeOH	Pyronin G 10% MeOH	Pyronin G 30°C	Methylenblau
5	1,1	0,50	0,38	0,61	3,4
50	1,3	0,59	0,45	0,78	5,0
100	1,6	0,69	0,54	0,91	6,1
150	2,1	0,87	0,66	1,18	8,5
200	2,8	1,07	0,80	1,38	12,0

Tabelle 4:

Gleichgewichtskonstanten 10^{-4} K_{23}/ kg mol^{-1} der fünf untersuchten Systeme nach der Methode von Ghosh - Gleichung (3.51)

p/MPa	Pyronin G 20°C	Pyronin G 5% MeOH	Pyronin G 10% MeOH	Pyronin G 30°C	Methylenblau
5	1,3	0,75	0,59	0,67	2,6
50	1,3	0,77	0,60	0,80	3,0
100	1,4	0,84	0,73	0,83	4,6
150	1,9	1,07	0,75	0,96	5,8
200	2,0	1,12	0,93	1,00	7,0

Wellenlänge des Monomerpeaks abhängen, der sich naturgemäß durch das Extrapolationsverfahren nur mit einer recht großen Ungenauigkeit bestimmen läßt. Außerdem werden bei der Theorie von Ghosh höhere Assoziate als Trimere nicht berücksichtigt. Als Ergebnis bleibt aber festzuhalten, daß die K_{23}- in der gleichen Größenordnung wie die K_{12}-Werte liegen.

Die im Kapitel 3.7 gezeigten Abbildungen 7 bis 9 enthalten Originalmeßpunkte des Systems Pyronin G bei 20°C und 5 MPa und sollten einmal exemplarisch den Gang der Auswertung nach der Methode von Robinson et al.[10] zeigen. Die bei diesem Verfahren erhaltenen Werte für ε_d und ε_{st} von 18000 $dm^3\ mol^{-1}cm^{-1}$ und 4000 $dm^3\ mol^{-1}cm^{-1}$ für Pyronin G bzw. 16000 $dm^3\ mol^{-1}cm^{-1}$ und 4500 $dm^3\ mol^{-1}cm^{-1}$ für Methylenblau am Monomerpeak liegen in der Größenordnung mit vergleichbaren Systemen[10,24]. In der Tabelle 5 sind die erhaltenen scheinbaren Werte für K_{12} in Abhängigkeit von der Konzentration für die drei Fälle des Modells zusammengestellt.

Im Fall 1, dem Monomer-Dimer-Gleichgewicht, steigt mit zunehmender Konzentration der Wert für K_{12} an. Das bedeutet, daß dieser Fall den Grad der Assoziation unterschätzt, es findet also eine Aggregation über den Dimerzustand hinaus statt. Im zweiten Fall, alle $K_{n,n+1}$ sind gleich, fällt der Wert für die scheinbare Gleichgewichtskonstante K_{12} mit steigender Konzentration. Dieses Modell überschätzt also die Assoziationstendenz. Die beste Anpassung der Meßwerte erhält man im Fall 3. Alle scheinbaren Gleichgewichtskonstanten K_{12} sind ungefähr gleich über den gesamten Konzentrations-

Tabelle 5:

Scheinbare Werte für K_{12} in Abhängigkeit von der Konzentration für Pyronin G bei 20°C und 5 MPa in wäßriger Lösung (I = 1,0 mol kg^{-1} (NaCl)) für die drei Fälle des Modells von Robinson et al.[10]

$10^5\ c^o$ / mol kg^{-1}	Fall 1 $10^{-4}\ K_{12}$ / kg mol^{-1}	Fall 2 $10^{-4}\ K_{12}$ / kg mol^{-1}	Fall 3 $10^{-4}\ K_{12}$ / kg mol^{-1}
1	1,59	1,46	1,39
2	1,58	1,38	1,29
3	1,86	1,25	1,41
4	1,62	1,10	1,13
5	1,67	1,10	1,16
6	1,83	0,99	1,21
8	2,15	0,96	1,28
10	2,33	0,94	1,25

bereich. Das heißt, das Modell mit der mittleren elektrostatischen Abstoßung kann die Aggregation der Farbstoffionen am besten beschreiben. Die $K_{n,n+1}$-Werte werden mit steigendem n langsam kleiner.

Dieses Ergebnis wurde bei allen fünf Systemen bei allen Drücken gefunden! Es steht auch im Einklang mit Messungen an anderen Systemen[5,6,10] bei Normaldruck. Außerdem besteht eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen nach der Methode

von Ghosh. Die Gleichgewichtskonstanten für die Trimerisierung K_{23} liegen in der gleichen Größenordnung wie die Gleichgewichtskonstanten für die Dimerisierung K_{12}. Vor allem bei höheren Drücken sind sie in der Tendenz eher etwas kleiner. Ghosh selbst[74,79] und Braswell[16] fanden bei Methylenblau für K_{23} größere Werte als für K_{12}. Diese Ergebnisse werden jedoch in einer neueren Arbeit von Braswell[109] in Frage gestellt, in der er zu dem Resultat gelangt: $K_{23} = K_{n,n+1}(n>2) \leq K_{12}$.

Die endgültigen K_{12}-Werte werden dann anschließend durch Extrapolation auf $c^{\circ} \rightarrow 0$ ermittelt. Sie sind in der Tabelle 6 zusammengefaßt. Ihre Genauigkeit wird auf ± 10% geschätzt.

Tabelle 6:

Gleichgewichtskonstanten 10^{-4} K_{12}/ kg mol^{-1} der fünf untersuchten Systeme in Abhängigkeit vom Druck nach der Methode von Robinson et al.[10]

p/MPa	Pyronin G 20°C	Pyronin G 5% MeOH	Pyronin G 10% MeOH	Pyronin G 30°C	Methylenblau
5	1,3	0,60	0,44	0,61	4,2
50	1,6	0,68	0,52	0,78	5,3
100	1,9	0,82	0,62	0,98	7,2
150	2,3	0,96	0,78	1,18	9,4
200	2,8	1,22	0,90	1,40	12,4

Die Gleichgewichtskonstanten K_{12} nehmen bei allen Systemen

mit steigendem Druck zu, das heißt, die Dimerisierung wird durch Einwirkung eines äußeren Druckes auf die Systeme begünstigt. Die aus der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten nach Gleichung (2.7) berechneten Reaktionsvolumina sind deshalb alle negativ. Die Abbildungen 25 bis 27 zeigen die Auftragungen von ln K_{12} gegen den Druck bei den fünf untersuchten Systemen. Es ergibt sich jeweils ein recht guter linearer Zusammenhang, woraus gefolgert werden muß, daß die Reaktionsvolumina über den Druckbereich von 5 bis 200 MPa im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant sind. Die erhaltenen Reaktionsvolumina sind in der Tabelle 7 zusammengestellt. Aus dem mittleren Fehler der Steigungen der Geraden ergibt sich ein Fehler von durchschnittlich ± 0,3 $cm^3\ mol^{-1}$ für die Reaktionsvolumina. Unter Berücksichtigung aller Fehler-

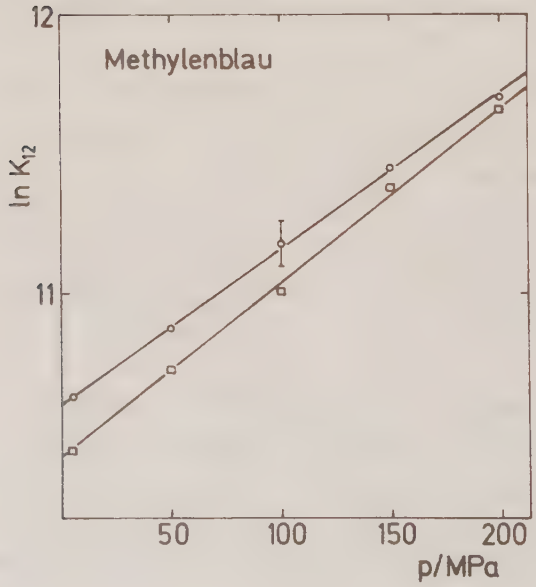
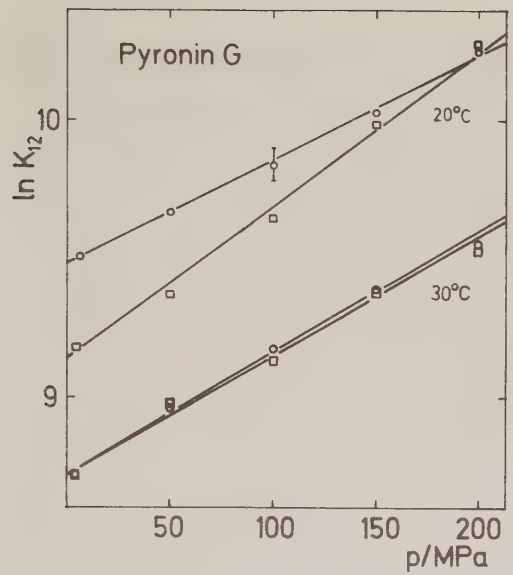


Abb. 25:
Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten
o Methode Robinson et al.[10]
□ Methode Ghosh[74]



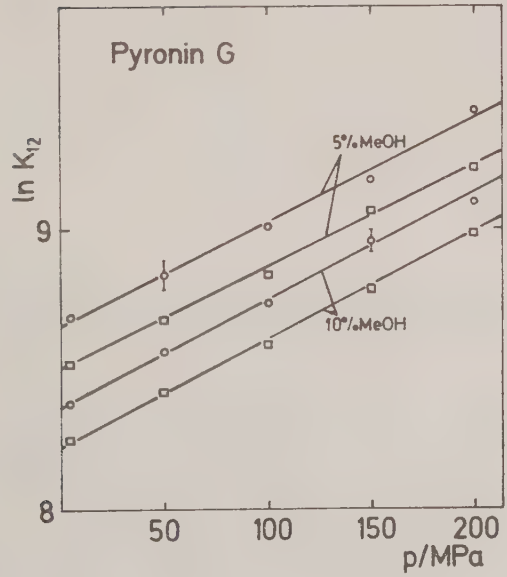


Abb. 26 und 27:
Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten
o Methode Robinson et al.[10]
□ Methode Ghosh[74]

Tabelle 7:

Reaktionsvolumina ΔV/ $cm^3\ mol^{-1}$ der fünf untersuchten Systeme

Methode	Ghosh[74]	Robinson[10]
Pyronin G/20°C	-11,9	- 9,2
Pyronin G/ 5% MeOH	- 9,0	- 9,0
Pyronin G/10% MeOH	- 9,3	- 9,2
Pyronin G/30°C	-10,5	-10,7
Methylenblau	-15,1	-13,5

quellen bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_{12}, sollte die maximale Unsicherheit des Reaktionsvolumens $\pm$ 1 $cm^3\ mol^{-1}$ nicht überschreiten. Bei Methylenblau und Pyronin G bei 20°C beträgt allerdings die Abweichung zwischen den beiden Auswertemethoden 1,6 bzw. 2,7 $cm^3\ mol^{-1}$. Bei der höheren Temperatur und bei Zusatz von Methanol, wodurch die Bildung höherer Aggregate zurückgedrängt wird, ist eine ausgezeichnete Übereinstimmung festzustellen.

Direkte Vergleiche mit Untersuchungen anderer Autoren sind nur mit Einschränkungen möglich, da diese in der Regel bei wesentlich kleineren Ionenstärken durchgeführt werden konnten. Die Ionenstärke hat jedoch einen starken Einfluß auf die Assoziationskonstanten[10]. Um also einen Vergleich mit anderen Messungen zu ermöglichen, wurden noch einige Experimente mit Methylenblau in wäßriger Lösung ohne Salzzusatz ($I \approx 0$) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8:

Gleichgewichtskonstanten 10^{-3} K_{12}/ kg mol^{-1} und Reaktionsvolumina ΔV/ cm^3 mol^{-1} von Methylenblau in wäßriger Lösung bei 20°C und I ≈ 0 mol kg^{-1}.

p/MPa	10^{-3} K_{12}/kg mol^{-1}	$\Delta V/cm^3$ mol^{-1}	Literatur
0,1	4,1	- 8,3	diese Arbeit
	4,0		24
	4,7		110
	5,6	-10,4	9
100	5,9		diese Arbeit
	8,5		9

Die Übereinstimmung mit den Literaturwerten ist gut. Wie ein Vergleich mit den entsprechenden Werten der Tabellen 3 und 6 zeigt, nimmt die Assoziationstendenz mit steigender Ionenstärke stark zu, bei einer Erhöhung der Ionenstärke von 0 auf 1,5 mol kg^{-1} etwa um eine Größenordnung.

6.2 Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Die Abbildung 28 zeigt die Relaxationskurve eines Temperatursprungexperimentes mit einer $4 \cdot 10^{-5}$ molalen Pyronin G - Lösung (I = 1,0 mol kg^{-1}, λ=546 nm, p = 5MPa, T = 20°C). Die Kurve ist im dual time base - Betrieb aufgezeichnet, und zwar

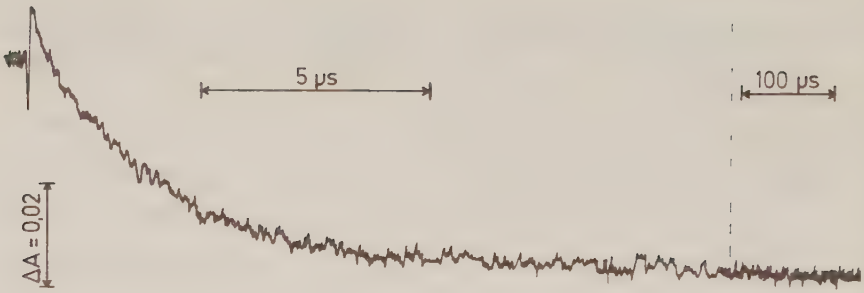


Abb. 28: Reproduktion einer Originalrelaxationskurve (Erläuterungen siehe Text)

wurden die ersten 1500 der insgesamt 2048 Speicherplätze mit einer Auflösung von 10 ns/Pkt registriert, die restlichen mit 1 µs/Pkt. Dadurch wird gewährleistet, daß das Ende der Kurve ($t \rightarrow \infty$) mit großer Sicherheit erfaßt wird, was sonst beim Vorliegen eines Systems mit einem Relaxationsspektrum etwas problematisch ist. Die ersten 50 Meßpunkte, entprechend 500 ns, sind im sogenannten "Pretrigger"-Bereich, also vor dem Triggersignal, aufgezeichnet. Sie entsprechen der Lichtintensität vor dem Temperatursprung. Nach einem kurzen Störimpuls, der trotz intensiver Abschirmung nicht ganz zu vermeiden ist und der den Zeitpunkt des Temperatursprunges signalisiert, nimmt die Lichtintensität um etwa 1% zu. Dies ist durch die Abnahme des Absorptionskoeffizienten ε_m mit zunehmender Temperatur bedingt. Während der anschließenden Reaktion zum neuen Gleichgewichtszustand (Relaxation) nimmt die Lichtintensität ab, da bei der höheren Temperatur eine höhere Monomerkonzentration im Gleichgewicht vorliegt.

In den Abbildungen 29 bis 33 sind die Quadrate der aus den Relaxationskurven berechneten reziproken mittleren Relaxationszeiten, gemäß Gleichung (3.36), gegen die Einwaagekonzentration der Farbstoffe aufgetragen. Man erhält in den meisten Fällen keine Geraden, wie es die Theorie für ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht fordert, sondern die Kurven verlaufen wegen des zunehmenden Aggregationsgrades mit steigender Konzentration flacher. Eine Umformung der Gleichung (3.36) in

$$\tau^{*-2} = k_{-1}^{2}(8K_{12} \cdot c^{o} + 1) \qquad (6.1)$$

zeigt, daß bei einer Auftragung von τ^{*-2} gegen die Einwaagekonzentration der Ordinatenabschnitt k_{-1}^{2} repräsentiert und der Abzissenabschnitt $-1/(8K_{12})$. Aus diesem Grund sind zusätzlich zu den kinetischen Meßwerten noch die statisch ermittelten Gleichgewichtskonstanten K_{12} als Abzissenabschnitt in die Zeichnungen 29 bis 33 eingetragen. Die dadurch in den Abbildungen auftretenden "negativen Konzentrationen" haben somit nur eine formale Bedeutung.

In der Abbildung 33 (Methylenblau) ist zusätzlich zu den eigenen Meßwerten noch die von Spencer und Sutter[24] publizierte lineare Abhängigkeit von τ^{*-2} von der Einwaagekonzentration c^{o} bei Normaldruck eingezeichnet. Es sind jedoch Zweifel angebracht, ob diese lineare Beziehung besteht, da die kinetischen Messungen bei Ionenstärken von 0,5 bzw. 1,0 mol kg^{-1} durchgeführt wurden, während der Schnittpunkt der Geraden mit der Abzisse der Gleichgewichtskonstanten bei der Ionenstärke 0 entspricht.

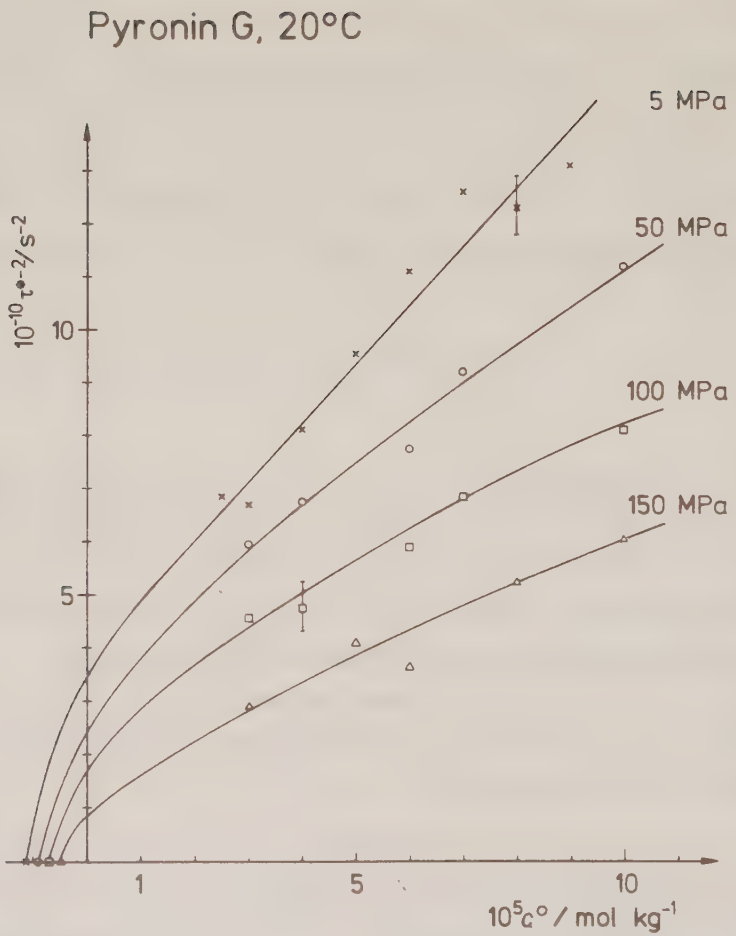


Abb. 29

Abb. 29 bis 33: Auftragung von τ^{*-2} gegen die Einwaagekonzentration c° für die fünf untersuchten Systeme bei verschiedenen Drücken

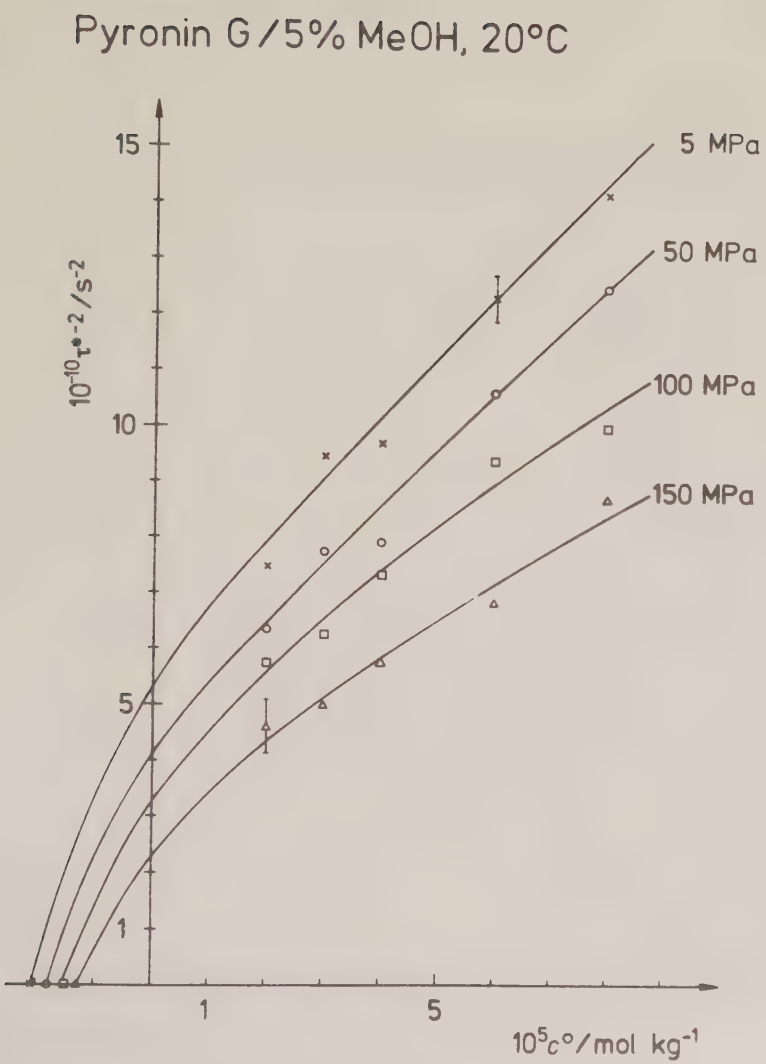

Pyronin G/5% MeOH, 20°C
15
10
5
1
1
5
$10^{-10}\tau^{*-2}/s^{-2}$
$10^5 c°/mol\ kg^{-1}$
5 MPa
50 MPa
100 MPa
150 MPa

Abb. 30

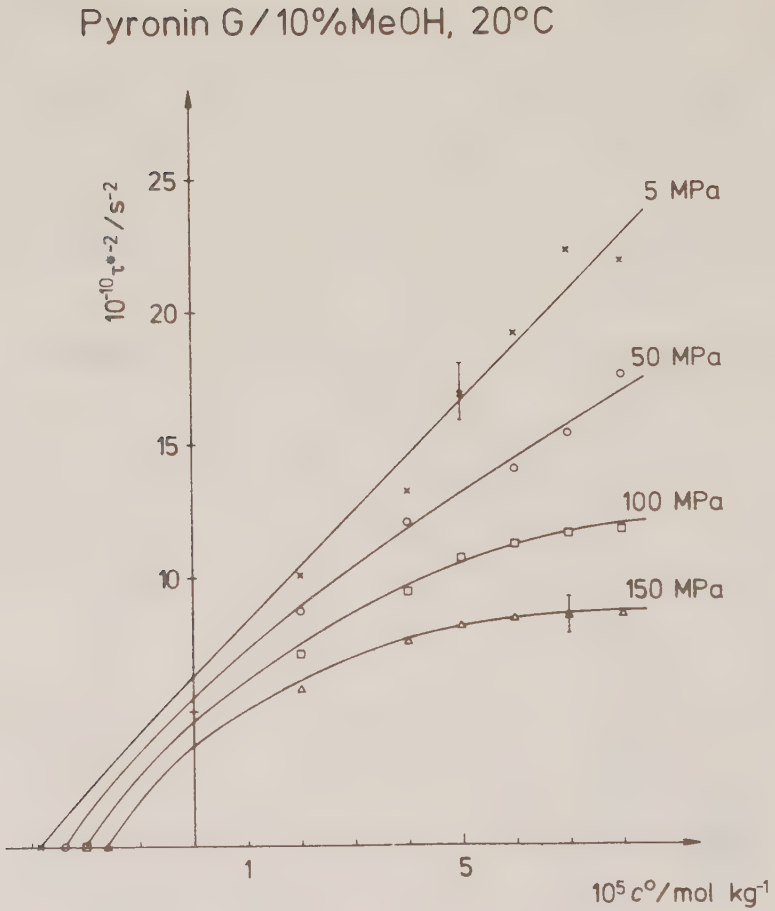

Pyronin G / 10%MeOH, 20°C
$10^{-10}\tau^{*-2}/s^{-2}$
25
20
15
10
5 MPa
50 MPa
100 MPa
150 MPa
1
5
$10^5 c^o/mol\ kg^{-1}$

Abb. 31

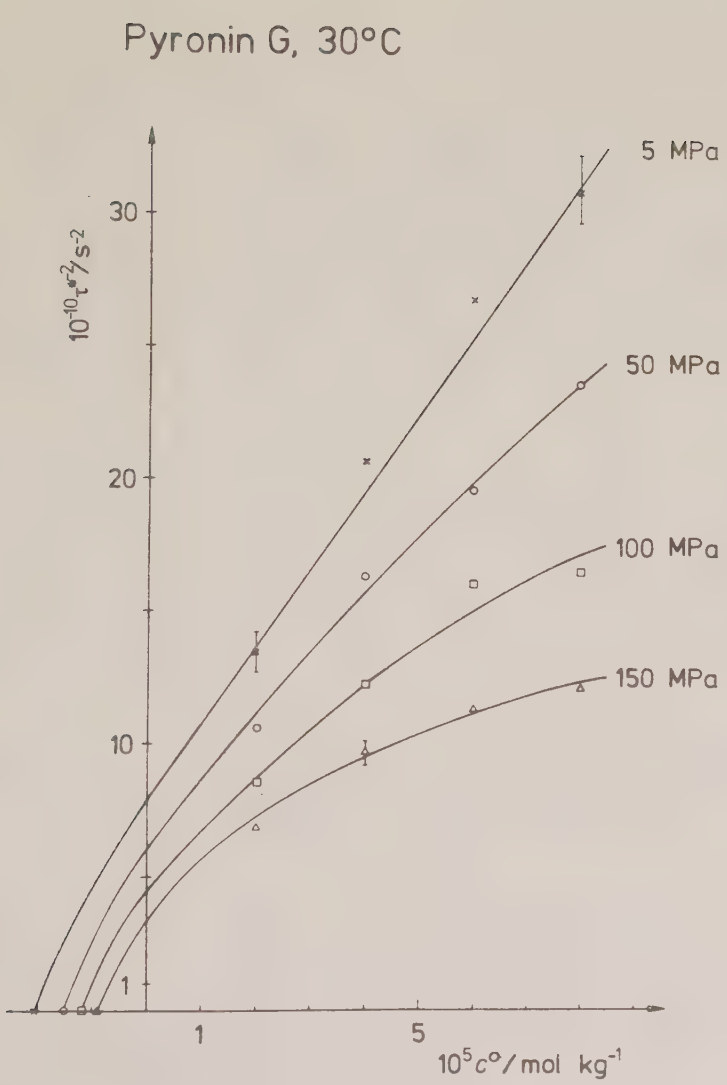

Pyronin G, 30°C
5 MPa
50 MPa
100 MPa
150 MPa
30
20
10
1
1
5
$10^{-10}\tau^{*-2}/s^{-2}$
$10^5 c^\circ$/ mol kg^{-1}

Abb. 32

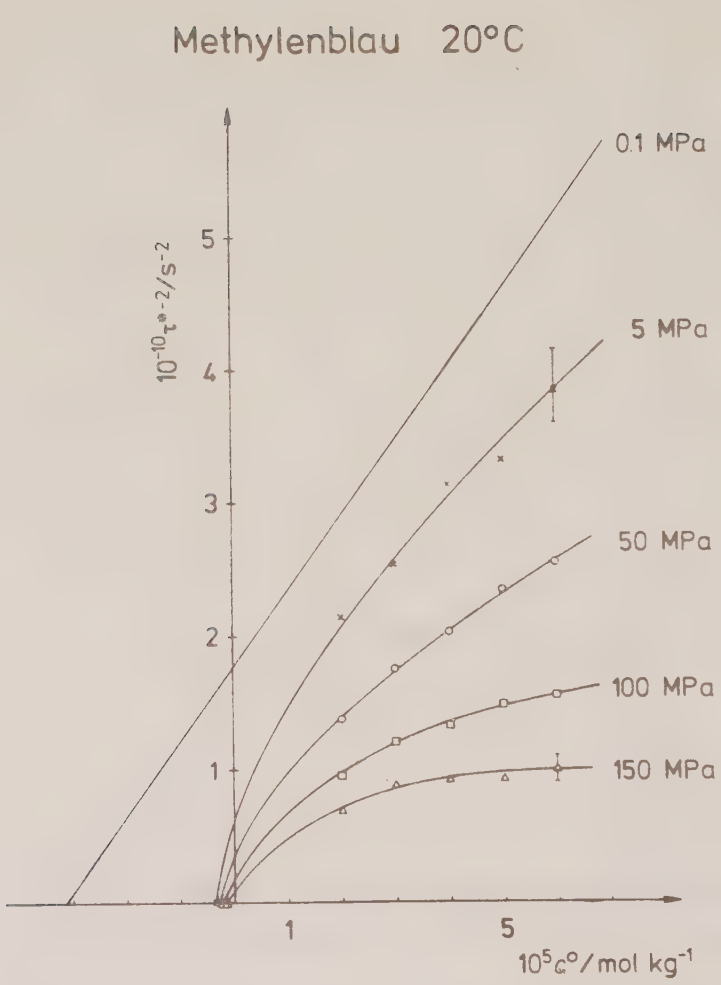

Methylenblau 20°C
0.1 MPa
5 MPa
50 MPa
100 MPa
150 MPa
$10^{-10}\tau^{*-2}/s^{-2}$
5
4
3
2
1
1
5
$10^5 c^o$/mol kg^{-1}

Abb. 33

Eine Analyse der kinetischen Messungen nach der Methode von Robinson et al.[11] (siehe Kap. 3.8) ergibt wiederum, daß das Modell 3 (mittlere elektrostatische Abstoßung) die Meßergebnisse über den gesamten Konzentrationsbereich mit der größten Konstanz wiedergeben kann. In der Tabelle 9 sind exemplarisch die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion k_{-1} für Pyronin G bei 20°C und 5 MPa in Abhängigkeit von der Konzentration für die drei Fälle des Modells von Robinson aufgeführt.

Tabelle 9:

Scheinbare Werte für k_{-1} in Abhängigkeit von der Einwaagekonzentration für Pyronin G bei 20°C und 5 MPa in wäßriger Lösung (I = 1,0 mol kg^{-1}) für die drei Fälle des Modells von Robinson et al.[11]

$10^5\ c^o$ / mol kg^{-1}	Fall 1 $10^{-5}\ k_{-1}/s^{-1}$	Fall 2 $10^{-5}\ k_{-1}/s^{-1}$	Fall 3 $10^{-5}\ k_{-1}/s^{-1}$
2,5	1,31	1,95	1,73
3	1,10	1,90	1,77
4	1,16	2,06	1,77
5	1,12	2,13	1,81
6	1,07	2,22	1,86
7	1,01	2,28	1,89
8	0,91	2,28	1,80
9	0,87	2,40	1,81

Im Fall 1 nimmt k_{-1} mit steigender Konzentration ab, während sich im Fall 2 die umgekehrte Tendenz zeigt. Erst im dritten Fall bleiben die Werte für die Geschwindigkeitskonstante k_{-1} über den gesamten Konzentrationsbereich relativ konstant. Die Extrapolation auf $c^o = 0$ liefert dann den endgültigen Wert für k_{-1}. Hierbei sollte noch erwähnt werden, daß bei den meisten Systemen eine Extrapolation auf $c^o = 0$ für alle drei Fälle im Rahmen der Fehlergrenzen von ± 10% den gleichen Wert für k_{-1} ergaben.

Aus den so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion k_{-1} und den statisch ermittelten Gleichgewichtskonstanten K_{12} wurden dann nach Gleichung (3.84) die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion k_1 berechnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 10 und 11 zusammengefaßt.

Tabelle 10:

Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion $10^{-5}\ k_{-1}/\ s^{-1}$ der fünf untersuchten Systeme in Abhängigkeit vom Druck

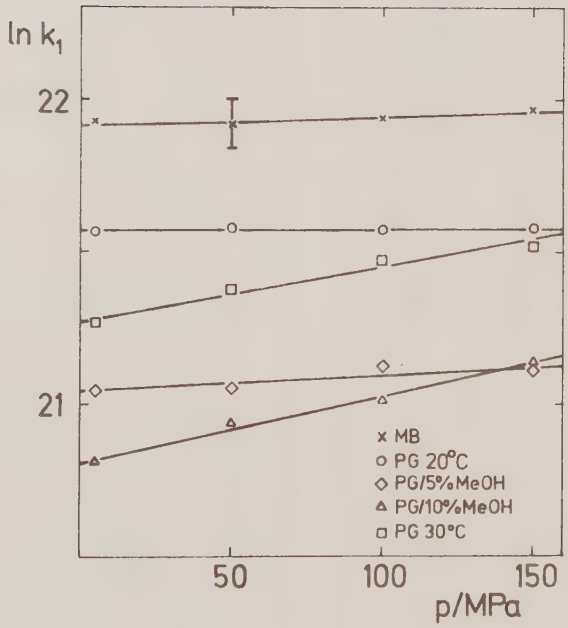
p/MPa	Pyronin G 20°C	Pyronin G 5% MeOH	Pyronin G 10% MeOH	Pyronin G 30°C	Methylenblau
5	1,7	2,3	2,5	2,8	0,81
50	1,5	2,0	2,4	2,5	0,62
100	1,2	1,8	2,2	2,2	0,47
150	1,0	1,5	2,0	1,9	0,37

Tabelle 11:

Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion 10^{-9} k_1/ kg $mol^{-1} s^{-1}$ der fünf untersuchten Systeme in Abhängigkeit vom Druck

p/MPa	Pyronin G 20°C	Pyronin G 5% MeOH	Pyronin G 10% MeOH	Pyronin G 30°C	Methylenblau
5	2,3	1,4	1,1	1,7	3,4
50	2,4	1,4	1,2	1,9	3,3
100	2,3	1,5	1,3	2,1	3,4
150	2,3	1,5	1,5	2,2	3,5

Durch Auftragung von ln k_1 und ln k_{-1} gegen den Druck (Abbildungen 34 und 35), entsprechend der Gleichung (2.11), wurden anschließend die Aktivierungsvolumina für die Hin- und Rückreaktion $\Delta V_f^{\ddagger}$ und $\Delta V_r^{\ddagger}$ bestimmt. Es wurden in allen Fällen gute Geraden erhalten, so daß die Aktivierungsvolumina im Rahmen der Meßgenauigkeit über den Druckbereich von 5 bis 150 MPa als konstant angesehen werden können. Die erhaltenen Aktivierungvolumina für die Hin- und Rückreaktion sind in der Tabelle 12 aufgeführt. Aus dem mittleren Fehler der Steigungen der Geraden ergibt sich ein Fehler von durchschnittlich ± 0,4 cm^3 mol^{-1} für $\Delta V_r^{\ddagger}$ und von ± 0,5 cm^3 mol^{-1} für $\Delta V_f^{\ddagger}$. Unter Einbeziehung aller Meßfehler beträgt die Unsicherheit für $\Delta V_r^{\ddagger}$ aber bestimmt ± 1 cm^3 mol^{-1} und für $\Delta V_f^{\ddagger}$ schätzungsweise ± 1,5 cm^3 mol^{-1}.



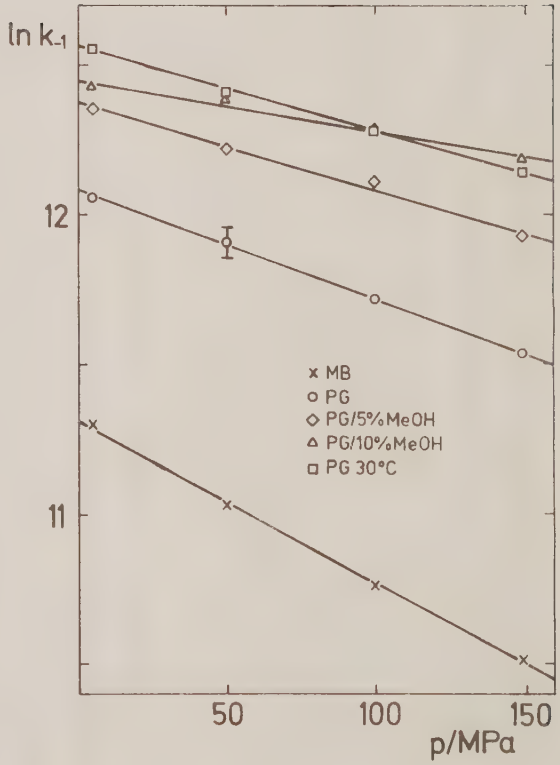


Abb. 34 und 35:
Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1}

Tabelle 12:

Aktivierungsvolumina $\Delta V_f^{\ddagger}/cm^3\ mol^{-1}$ und $\Delta V_r^{\ddagger}/cm^3\ mol^{-1}$ der fünf untersuchten Systeme

	$\Delta V_f^{\ddagger}/cm^3\ mol^{-1}$	$\Delta V_r^{\ddagger}/cm^3\ mol^{-1}$
Pyronin G/20°C	± 0	+ 8,9
Pyronin G/ 5% MeOH	- 1,1	+ 6,9
Pyronin G/10% MeOH	- 5,3	+ 4,3
Pyronin G/30°C	- 4,4	+ 7,1
Methylenblau	- 0,7	+ 13,3

6.3 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und der Reaktionsvolumina der Einzelschritte

Da man aus den experimentellen Ergebnissen nur die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der Bruttoreaktion

$$A^+_{aq} + A^+_{aq} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (A_2^{2+})_{aq} \qquad (6.2)$$

erhält, die Reaktion aber in mindestens zwei Schritten, entsprechend dem Schema (3.1)

$$A^+_{aq} + A^+_{aq} \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} (A^+ \cdot\cdot A^+)_{aq} \underset{k_{32}}{\overset{k_{23}}{\rightleftharpoons}} (A_2^{2+})_{aq} + H_2O, \qquad (3.1)$$

abläuft, ist es für das weitere Verständnis des Reaktionsmechanismus wünschenswert, die Volumenänderungen der Einzelschritte

zu kennen.

Dazu berechnet man sich zuerst die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung und den Zerfall des Begegnungskomplexes k_{12} und k_{21} mit Hilfe der Gleichungen (3.4) und (3.5) nach der Theorie diffusionskontrollierter Reaktionen. Kombiniert mit den gemessenen Bruttogeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} lassen sich dann auch die Geschwindigkeitskonstanten für den zweiten Reaktionsschritt k_{23} und k_{32} ermitteln. Aus den Gleichungen (3.2) und (3.3) erhält man durch Umformung

$$k_{23} = k_{21}/(k_{12}/k_1 - 1) \qquad (6.3)$$

und

$$k_{32} = k_{-1}(k_{21} + k_{23})/k_{21} \,. \qquad (6.4)$$

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung und den Zerfall des Begegnungskomplexes wurden nur für die drei Systeme in Wasser (Pyronin G bei 20°C und 30°C und Methylenblau) durchgeführt, da für die Mischungen mit Methanol keine hinreichend genauen Werte für die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und der Viskosität vorliegen.

Der Wert für den Abstand der Farbstoffionen im Begegnungskomplex wurde auf $9{,}5 \cdot 10^{-10}$ m abgeschätzt und als druckunabhängig angenommen. Dieser Wert entspricht der Summe aus dem

Abstand zweier Farbstoffteilchen im festen Zustand von $(3 - 4) \cdot 10^{-10}$ m [111,112] und zweimal dem Durchmesser eines Wassermoleküls von $2{,}73 \cdot 10^{-10}$ m [113]. Für den Diffusionskoeffizienten des Monomeren D_A wurde der von Vetter und Bardeleben[18] aus Diffusionsgrenzstromdichten bestimmte Wert für Methylenblau von $1{,}76 \cdot 10^{-6}$ cm^2 s^{-1} eingesetzt. Die Druckabhängigkeit von D_A wurde aus Viskositätsdaten [114,115] berechnet, da der Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional zur Viskosität ist[116]. Für die Dielektrizitätskonstante ε wurden die Werte für Wasser in Abhängigkeit vom Druck[117] eingesetzt. Dabei gilt wieder die oben geschilderte Einschränkung, daß sie eine makroskopisch bestimmte Größe darstellt, und über den wahren Wert in der unmittelbaren Umgebung der Ionen eigentlich keine genaue Angabe gemacht werden kann.

Die mit Hilfe dieser einfachen Theorie berechneten Werte für k_{12}, k_{21} und K_o sind für Methylenblau und Pyronin G bei 20°C ungefähr gleich. Sie sind in der Tabelle 13, die Werte für Pyronin G bei 30°C in der Tabelle 14 aufgeführt.

Das aus der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_o berechnete Reaktionsvolumen des Begegnungsschrittes ΔV_o beträgt in allen drei Fällen $-(1{,}5 \pm 0{,}2)$ cm^3 mol^{-1}.

Mit Hilfe der Gleichungen (6.3) und (6.4) wurden dann die Geschwindigkeitskonstanten k_{23} und k_{32} sowie daraus die Gleichgewichtskonstante für den zweiten Reaktionsschritt K_d berechnet. Die Ergebnisse sind tabelliert (Tab. 15 bis 17). Die aus der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_d berech-

Tabelle 13:

Nach (3.4), (3.5) und (3.6) berechnete Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{21} sowie die Gleichgewichtskonstanten des Begegnungsschrittes K_o für Methylenblau und Pyronin G bei 20°C in wäßriger Lösung in Abhängigkeit vom Druck

p/MPa	$\frac{10^{-9}\ k_{12}}{kg\ mol^{-1}s^{-1}}$	$10^{-9}\ k_{21}/s^{-1}$	$K_o/kg\ mol^{-1}$
5	3,83	7,17	0,53
50	3,93	7,13	0,55
100	4,02	7,05	0,57
150	4,07	6,95	0,59
200	4,11	6,83	0,60

Tabelle 14:

Nach (3.4), (3.5) und (3.6) berechnete Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{21} sowie die Gleichgewichtskonstanten des Begegnungsschrittes K_o für Pyronin G bei 30°C in wäßriger Lösung in Abhängigkeit vom Druck

p/MPa	$\frac{10^{-9}\ k_{12}}{kg\ mol^{-1}s^{-1}}$	$10^{-9}\ k_{21}/s^{-1}$	$K_o/\ kg\ mol^{-1}$
5	4,77	9,05	0,53
50	4,78	8,78	0,55
100	4,77	8,48	0,56
150	4,74	8,19	0,58
200	4,66	7,85	0,59

Tabelle 15:

Nach (6.3) und (6.4) berechnete Geschwindigkeitskonstanten k_{23} und k_{32} sowie die Gleichgewichtskonstanten K_d für Pyronin G bei 20°C in Abhängigkeit vom Druck

p/MPa	$10^{-10}\ k_{23}/s^{-1}$	$10^{-5}\ k_{32}/s^{-1}$	$10^{-4}\ K_d$
5	1,11	4,41	2,52
50	1,08	3,75	2,88
100	0,97	2,95	3,29
150	0,76	1,94	3,90

Tabelle 16:

Nach (6.3) und (6.4) berechnete Geschwindigkeitskonstanten k_{23} und k_{32} sowie die Gleichgewichtskonstanten K_d für Pyronin G bei 30°C in Abhängigkeit vom Druck

p/MPa	$10^{-9}\ k_{23}/s^{-1}$	$10^{-5}\ k_{32}/s^{-1}$	$10^{-4}\ K_d$
5	5,10	4,41	1,16
50	5,84	4,29	1,36
100	6,72	4,12	1,63
150	7,22	4,16	1,74

Tabelle 17:

Nach (6.3) und (6.4) berechnete Geschwindigkeitskonstanten k_{23} und k_{32} sowie die Gleichgewichtskonstanten K_d für Methylenblau in Abhängigkeit vom Druck

p/MPa	$10^{-10}\ k_{23}/s^{-1}$	$10^{-5}\ k_{32}/s^{-1}$	$10^{-4}\ K_d$
5	3,49	4,75	7,35
50	2,77	3,02	9,17
100	2,77	2,32	11,90
150	2,60	1,90	15,30

neten Reaktionsvolumina für den Reorganisationsschritt sind in allen Fällen negativ:

$$\Delta V_d(\text{Pyronin G/20°C}) = -(7{,}3 \pm 1)\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta V_d(\text{Pyronin G/30°C}) = -(7{,}2 \pm 1)\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta V_d(\text{Methylenblau}) = -(12{,}5 \pm 1)\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$$

Eine Diskussion der Ergebnisse folgt im Kapitel 6.4.2.

6.4 Diskussion der Ergebnisse

6.4.1 Vergleichende Betrachtung der Meßergebnisse

Die Meßergebnisse lassen sich nach drei Gesichtspunkten vergleichen:

1. Einfluß von Methanol auf die Assoziation,
2. Einfluß der Temperatur auf die Assoziation und
3. Einfluß der Teilchenstruktur auf die Assoziation (Vergleich zwischen Pyronin G und Methylenblau).

Zu Beginn sollen jedoch noch ein paar gemeinsame Tendenzen aller fünf Systeme aufgezeigt werden.

Mit steigendem Druck werden sämtliche Gleichgewichtskonstanten K_{12} größer, das heißt, äußerer Druck begünstigt die Selbstassoziation der Farbstoffe in wäßriger Lösung. Daraus folgt, daß alle Reaktionsvolumina stark negativ sind. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Messungen anderer Autoren, die ebenfalls negative Reaktionsvolumina für die Selbstassoziation von Methylenblau und Rhodamin B [9], N^6,N^9-Dimethyladenin[22], N^6,N^6-Dimethyladenosin[118], 6-Methylpurin[119] und 9-Methylpurin[23] sowie bei anderen Purinderivaten[120] fanden.

Alle Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion k_1 liegen in der gleichen Größenordnung von $(1 - 3)\cdot 10^9$ kg $mol^{-1}s^{-1}$, also nahe an der diffusionskontrollierten Grenze von $4\cdot 10^9$ kg $mol^{-1}s^{-1}$. Der Druckeinfluß auf die Hinreaktion ist bei Methylenblau und Pyronin G bei 20°C nur schwach ausgeprägt, so daß ein Aktivierungsvolumen $\Delta V_f^{\neq}$ von ungefähr 0 resultiert, während bei der höheren Temperatur und bei Zusatz von Methanol die Vorwärtsreaktion durch Druck begünstigt wird, was sich in einem negativen Aktivierungsvolumen zeigt.

Alle Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion k_{-1}

nehmen mit steigendem Druck ab, das heißt, die Aktivierungsvolumina $\Delta V_r^{\ddagger}$ sind positiv. Unter Druck ist also die Tendenz zur Dissoziation der Dimeren herabgesetzt, wodurch sich die Lebensdauer der Aggregate vergrößert. Diese Tendenz steht im Einklang mit den unter Druck erhöhten Assoziationskonstanten, bzw. anders ausgedrückt, die abnehmenden Geschwindigkeitskonstanten k_{-1} bewirken die höhere Stabilität der Assoziate unter Druck.

a) Einfluß von Methanol auf die Assoziation von Pyronin G in wäßriger Lösung

Mit zunehmender Methanolkonzentration werden die Gleichgewichtskonstanten K_{12} kleiner, die Assoziate also weniger stabil. Dies zeigt sich ebenfalls durch die größer werdenden Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion k_{-1}, das heißt, durch die sich verkürzende Lebensdauer der Aggregate. Diese Tendenz, also die abnehmende Stabilität der Assoziate mit steigender Methanolkonzentration, war zu erwarten, da der Farbstoff in reinem Methanol und anderen organischen Lösungsmitteln so gut wie keine Assoziation zeigt. Turner et al.[31] halten den Einfluß des zugesetzten Alkohols auf die Rückreaktion für den entscheidenden Effekt. Die Alkohole sollen wesentlich effektiver für die Trennung der Dimere sein als Wasser. Auch scheint die Größe des angreifenden Solvens einen Einfluß zu haben, da höhere Alkohole noch effektiver sind als Methanol.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion k_1 nehmen mit steigendem Methanolzusatz ab. Da die Reaktion annähernd diffusionskontrolliert verläuft, sollten sich Einflüsse auf die Diffusion der Teilchen stark auf k_1 auswirken. Mit zunehmender Methanolkonzentration wäßriger NaCl--Lösungen steigt ihre Viskosität[121] sowie die Struktur des Wassers bis zum Durchlaufen eines Maximums bei etwa 10 Molprozent an. Da der Diffusionskoeffizient näherungsweise umgekehrt proportional zur Viskosität ist, sollte er beim Übergang von Wasser zur 10%igen Methanollösung etwa um den Faktor 1,3 abnehmen. Außerdem wird die Dielektrizitätskonstante kleiner, wodurch sich eine größere Abstoßung der gleichsinnig geladenen Ionen ergibt. Zusammen mit spezifischen Solvatationsphänomenen könnten diese beiden Effekte die Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten k_1 um den Faktor 2 erklären.

Die erhaltenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit Normaldruckmessungen an Selbstassoziationsreaktionen der Farbstoffe Thionin[29], Proflavin[31] und Acridin Orange[11] in Wasser - Alkohol - Mischungen.

b) Einfluß der Temperatur auf die Assoziation von Pyronin G in wäßriger Lösung

Mit steigender Temperatur nehmen die Gleichgewichtskonstanten K_{12} ab und die Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion k_{-1} zu. Diese Verringerung der Stabilität der Assoziate bei höherer Temperatur ist auf die stärkere ther-

mische Bewegung der Teilchen zurückzuführen.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion k_1 nehmen erstaunlicherweise mit steigender Temperatur ab. Entsprechend der Arrhenius-Gleichung

$$\Delta H^{\ddagger} = -R \left(\frac{\partial \ln(k/T)}{\partial (1/T)} \right)_p \qquad (6.5)$$

ergeben sich negative Aktivierungsenthalpien $\Delta H_f^{\ddagger}$.
Die erhaltenen Werte für die Aktivierungsenthalpien sind in der Tabelle 18 aufgeführt, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Werte mit einer recht großen Ungenauigkeit behaftet sind, da nur bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde.

Tabelle 18:

Aktivierungsenthalpien für die Hin- und Rückreaktion sowie Reaktionsenthalpien für die Selbstassoziation von Pyronin G in wäßriger Lösung in Abhängigkeit vom Druck

p/MPa	$\Delta H_f^{\ddagger}$/kJ mol^{-1}	$\Delta H_r^{\ddagger}$/kJ mol^{-1}	ΔH/kJ mol^{-1}
5	- 24	+ 37	- 61
50	- 16	+ 37	- 53
100	- 7	+ 41	- 48
150	- 4	+ 55	- 59

In der Tabelle 19 sind einige Literaturwerte für Aktivierungs- und Reaktionsenthalpien von Selbstassoziationsreaktionen

in wäßriger Lösung zusammengestellt. Wie ein Vergleich zeigt, stimmen die gemessenen Werte für $\Delta H_r^{\ddagger}$ gut mit den Literaturwerten überein. Die negativen Aktivierungsenthalpien $\Delta H_f^{\ddagger}$ liegen zwischen denen von Methylenblau[24] und Acridin Orange[11], ebenso wie Pyronin G einfach positiv geladene Teilchen. Bei der Selbstassoziation der ungeladenen N^6,N^9-Dimethyladeninmoleküle wurde dagegen erwartungsgemäß eine positive Aktivierungsenthalpie gefunden. Theoretische Überlegungen - über die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Wasser - führen für diffusionskontrollierte Reaktionen zu einer Aktivierungsenthalpie $\Delta H_f^{\ddagger}$ von etwa + 13 kJ mol^{-1}.

Tabelle 19:

Aktivierungs- und Reaktionsenthalpien für einige Selbstassoziationsreaktionen in wäßriger Lösung bei Normaldruck

	$\Delta H_f^{\ddagger}$/kJ mol^{-1}	$\Delta H_r^{\ddagger}$/kJ mol^{-1}	ΔH/kJ mol^{-1}	Literatur
Methylenblau	- 46	+ 37	- 58	24
			- 25	7
Acridin Orange	± 0	+ 44	- 38	11
N^6,N^9-Dimethyladenin	+ 25		- 36	22

Negative Aktivierungsenthalpien können immer dann erhalten werden, wenn sich die Reaktion in mindestens zwei Schritten vollzieht. Reaktionen in Lösung laufen in der Regel über einen Begegnungskomplex als Zwischenprodukt (Schema (3.1)) ab. Wird die

Reaktion 21, also der Zerfall des Begegnungskomplexes in die Ausgangsstoffe durch die Temperaturerhöhung stärker beschleunigt als 23, die Reaktion zum Produkt, dann kann die Bruttogeschwindigkeitskonstante k_1 abnehmen. Wie ein Vergleich der entsprechenden Werte von k_{21} und k_{23} in den Tabellen 13 und 14 sowie 15 und 16 zeigt, nimmt k_{21} bei einem Temperaturanstieg von 20°C auf 30°C um den Faktor 1,2 zu, während k_{23} abnimmt. Spencer und Sutter[24] ziehen aus der erhaltenen negativen Aktivierungsenthalpie ebenfalls den Schluß, daß die Selbstassoziationsreaktion in mindestens zwei Schritten ablaufen muß. Sie spalten die Aktivierungsenthalpie in zwei Terme auf: $\Delta H_f^{\neq} = \Delta H_o + \Delta H_d^{\neq}$. ΔH_o ist die Reaktionsenthalpie für die Bildung des Begegnungskomplexes und $\Delta H_d^{\neq}$ die Aktivierungsenthalpie für den zweiten Reaktionsschritt. $\Delta H_f^{\neq}$ wird dann negativ, wenn ΔH_o stark negativ ist, das heißt, wenn im Diffusionsschritt bereits Ion-Ion- und Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den sich nähernden Ionen eine Rolle spielen.

Die in der Tabelle 18 aufgeführten Reaktionsenthalpien sind über die Beziehung

$$\Delta H = \Delta H_f^{\neq} + \Delta H_r^{\neq} \qquad (6.6)$$

erhalten worden. Es zeigt sich, daß die Reaktionsenthalpie für die Selbstassoziation von Pyronin G in wäßriger Lösung im Bereich von - 50 kJ mol^{-1} liegt, ein Wert, der gut mit Messungen an ähnlichen Systemen übereinstimmt (siehe Tab. 19).

c) Vergleich zwischen Methylenblau und Pyronin G

Die Methylenblau-Aggregate sind wesentlich stabiler als die von Pyronin G, ihre Assoziationskonstanten sind etwa um den Faktor 4 größer. Dieser Faktor setzt sich zusammen aus einer um etwa 50% größeren Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion k_1 sowie einer um etwa 60% langsameren Rückreaktion. Das Reaktionsvolumen von Pyronin G ist etwas weniger stark negativ als das von Methylenblau. Die Aktivierungsvolumina für die Hinreaktion sind etwa gleich, während das Aktivierungsvolumen für die Rückreaktion von Pyronin G etwas kleiner als das von Methylenblau ist.

6.4.2 Diskussion der Volumenänderungen während der Reaktion

Die Brutto-Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion k_1 sind ungefähr gleich den berechneten Geschwindigkeitskonstanten für den Begegnungsschritt k_{12}, so daß die Reaktionen, wie schon weiter oben diskutiert, fast diffusionskontrolliert ablaufen. Das bedeutet, daß die Umwandlung des Begegnungskomplexes in die endgültige Dimerkonfiguration weniger oder höchstens die gleiche Zeit benötigt wie der Diffusionsschritt. Die Geschwindigkeitskonstanten für diesen Schritt k_{23} liegen in der Größenordnung von $5 \cdot 10^9$ s^{-1} (Pyronin G/30°C) bis $3 \cdot 10^{10}$ s^{-1} (Methylenblau). Sie stellen Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung für die Abspaltung eines Solvensmoleküls und/oder für die Reorganisation der Farbstoffteilchen in eine

spezielle Orientierung im Dimeren dar. Die erhaltenen Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die Geschwindigkeitskonstante für die H_2O-Austauschreaktion am relativ großen Cs^+-Ion von $5{,}9 \cdot 10^9\ s^{-1}$ [122].

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Dissoziation des Begegnungskomplexes k_{21} haben etwa die gleiche Größe wie Geschwindigkeitskonstanten k_{23}. Nach Gleichung (3.3) erhält man daher: $k_{-1} \simeq k_{32}/2$, das heißt, die Rückreaktion wird vom Schritt 32, dem Zerfall des Dimeren in den Begegnungskomplex, kontrolliert. Die Gleichgewichtskonstanten für den Begegnungsschritt K_o betragen ungefähr 0,5 kg mol^{-1}, wie es für ein Diffusionsgleichgewicht zu erwarten war.

Die Volumenänderungen während der Reaktionen sind in den Volumenprofilen in Abbildung 36 zusammengefaßt. Die gestrichelten Linien bezeichnen in diesem Schema die gemessenen Volumenänderungen ΔV, $\Delta V_f^{\ddagger}$ und $\Delta V_r^{\ddagger}$, während die durchgezogenen Linien die berechneten Volumenänderungen der Einzelschritte darstellen.

Die Volumenänderungen für den Begegnungsschritt ΔV_o betragen in allen Fällen ungefähr - 1,5 $cm^3\ mol^{-1}$. Da die Volumenänderung für die Bildung einer Wasserstoffbrücke im Bereich von -1 bis -3 $cm^3\ mol^{-1}$ liegt[123], könnte dies ein Hinweis auf die Bildung einer Wasserstoffbrücke im ersten Reaktionsschritt sein. Die Farbstoffionen besitzen jedoch keine H-Donorgruppen, so daß eine direkte Beteiligung von Wasserstoffbrücken bei der Dimerisierung ausgeschlossen werden

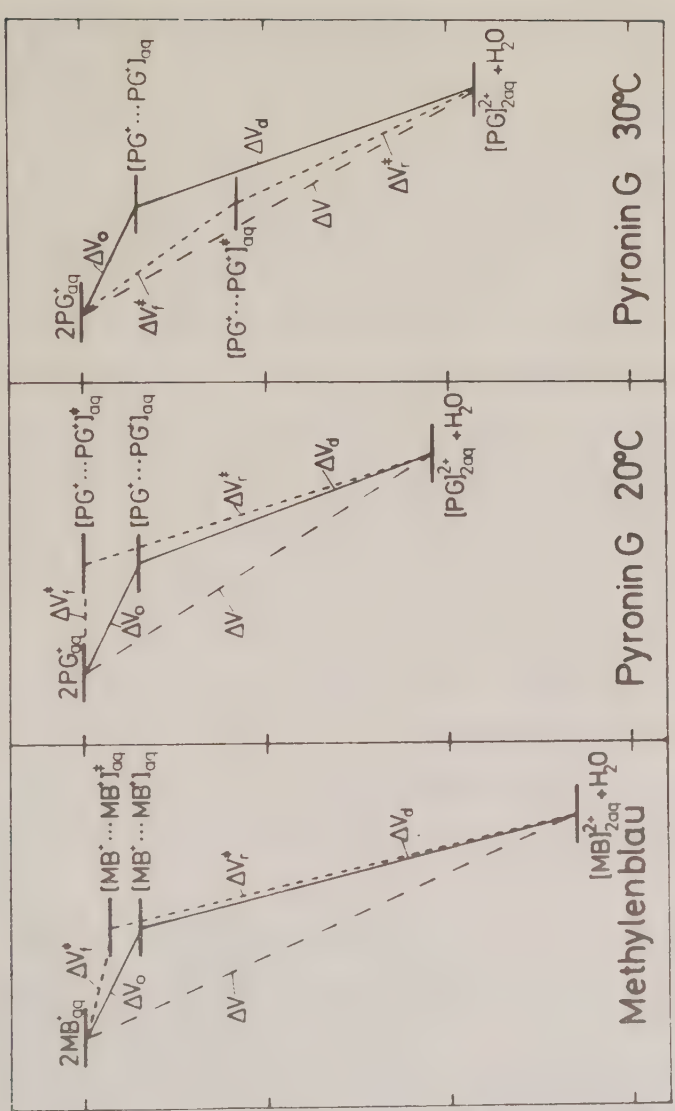


Abb. 36: Volumendiagramme der Selbstassoziationsreaktionen in wäßriger Lösung

muß. Ein indirekter Beitrag durch die Bildung einer Wasserstoffbrücke in der umgebenden Wasserstruktur ist aber durchaus möglich.

Die Volumenänderung für den zweiten Reaktionsschritt ΔV_d ist immer stark negativ, so daß dieser Schritt ausschlaggebend für das stark negative ΔV der Gesamtreaktion ist. Die hauptsächliche Volumenänderung findet also erst im Reorganisationsschritt statt.

Zur Erklärung des Aggregationsverhaltens der kationischen Farbstoffe und der in der Biochemie eine wichtige Rolle spielenden Basen in wäßriger Lösung werden in der Literatur verschiedene intermolekulare Wechselwirkungen herangezogen:

1. Hydrophobe Wechselwirkungen,
2. Dispersionskräfte (van der Waals-, London-Kräfte),
3. π-Orbitalwechselwirkungen,
4. Wasserstoffbrückenbindungen,
5. Struktureffekte des umgebenden Lösungsmittel Wasser und
6. Oberflächeneffekte.

Die Meinungen über die entscheidende treibende Kraft für die Assoziation gehen dabei weit auseinander, wobei sich zwei gegensätzliche Interpretationen herauskristallisieren: erstens die hydrophoben Wechselwirkungen[8] sowie die Dispersionswechselwirkungen[2,11]. Eine Entscheidung für eine der beiden oder ein Zusammenwirken beider Kräfte kann bis heute nicht gegeben werden. Ben-Naim beschreibt die Situation bezüglich der Assoziationsprozesse in der Biochemie in seiner

Monographie über hydrophobe Wechselwirkungen[124] auf Seite 1 treffend:

"At present it is impossible to assess the relative importance of the various factors involved, such as the van der Waals forces, hydrogen bonds, charge-charge interactions, or hydrophobic interactions."

Einige Autoren[9,22] zogen aus dem negativen Vorzeichen des Reaktionsvolumens den Schluß, daß die bis dahin als treibende Kraft für die "stacking"-Reaktionen vermuteten hydrophoben Wechselwirkungen keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen sollten, da für diese ein positives ΔV vorausgesagt worden war[125,126]. Hydrophobe Wechselwirkungen galten als partielle Umkehrung des Überführungsprozesses einfacher unpolarer Teilchen, wie der Edelgase oder einfacher Kohlenwasserstoffe (Aliphate und Aromaten), von einem unpolaren in ein polares Lösungsmittel, in erster Linie Wasser. Dieser Vorgang ist mit einem negativen $\Delta V_{transfer}$ verbunden, so daß das ΔV^{HI} positiv sein sollte. Diese Auffassung wird jedoch in letzter Zeit in Frage gestellt[124], da sie offensichtlich nur für einen Aggregationsprozeß gilt, bei dem die aggregierten Teilchen so groß werden, daß sie Tröpfchen bilden, wobei also Oberflächeneffekte die entscheidende Rolle spielen. Das heißt also, daß für einen Dimerisierungsprozeß, wie bei den kationischen Farbstoffen, hydrophobe Wechselwirkungen auf Grund des negativen Reaktionsvolumens nicht ausgeschlossen werden können.

Für das Wirksamwerden von Dispersionswechselwirkungen (London-Kräfte) spricht die Größe der Farbstoffionen, da diese Kräfte proportional zum Quadrat der Polarisierbarkeit der Teilchen sind, die wiederum mit wachsendem Molekülvolumen ansteigt. Duff und Giles[2] unterstreichen die Bedeutung der Dispersionskräfte für die Assoziation planarer Moleküle in Wasser, da wegen der Planarität der Teilchen diese kurzreichweitigen Wechselwirkungen - sie fallen mit der 6. Potenz des Abstandes ab - begünstigt sind.

Neben diesen unspezifischen hydrophoben Wechselwirkungen und Dispersionskräften scheint jedoch zweifellos die Struktur des umgebenden Wassers einen entscheidenden Beitrag zum Aggregationsprozeß zu liefern[22]. Ein starkes Argument dafür ist die beobachtete Entropiezunahme. Die ungünstige Entropieabnahme durch die Verkleinerung der Teilchenzahl, den Verlust an Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden sowie durch die elektrostatische Abstoßung der gleichgeladenen Ionen wird durch einen positiven Beitrag des Wasserstruktureffektes überkompensiert. Einem Modell von Frank und Evans[127] folgend - eine Übersicht über die Strukturmodelle von Wasser und wäßrigen Lösungen findet man in mehreren Monographien[128-131] - lagern sich um gelöste unpolare Stoffe die Wassermoleküle zu Clustern zusammen, die durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Diese in der Struktur dem Eis I ähnlichen Cluster, weshalb sie in der englischen Literatur auch oft "icebergs" genannt werden, zeichnen sich durch ein höheres Volumen/Oberflächen-Verhältnis als normales (bulk-)Wasser

aus, da zwischen den durch die H-Brücken verbundenen Wassermoleküle größere Hohlräume entstehen. Sind Ionen im Wasser gelöst, so sind die Verhältnisse nicht mehr so eindeutig. Je nach Ionensorte kann die der Hydrathülle folgende Wasserschicht stärker oder schwächer als normales Wasser strukturiert sein. Man spricht dann von strukturbildenden oder strukturbrechenden Ionen. Die Farbstoffionen sollten trotz ihrer Größe wegen ihrer unpolaren Molekülteile strukturbildend sein.

Wegen des größeren Volumen/Oberflächen-Verhältnisses und der erhöhten Struktur der Cluster sind die Bildung und das sogenannte Schmelzen dieser "icebergs" durch starke Volumen- und Entropieeffekte ausgezeichnet. Das negative $\Delta V_{transfer}$ beim Übergang kleiner unpolarer Moleküle vom unpolaren Lösungsmittel in Wasser wird dadurch erklärt, daß Teile dieser Moleküle die durch die höhere Struktur geschaffenen Hohlräume besetzen, die in normalen Wasserclustern ("flickering--cluster"-Modell von Frank und Wen[132]) leer sein würden. Außerdem reagieren diese Cluster sehr empfindlich auf Druck- und Temperaturänderungen. Druck- und Temperaturerhöhung führen beide zum Abbau der Wasserstruktur.

Für die Assoziation zweier Farbstoffionen ergeben sich im Rahmen dieses Modells folgende Schlußfolgerungen. Der diffusionsbestimmte Begegnungsschritt, bei dem sich die Teilchen auf etwa $(9 - 10) \cdot 10^{-10}$ m nähern, verläuft unter einer leichten Volumenkontraktion. Diese könnte durch die Bildung einer Wasserstoffbrücke in den strukturierten Bereichen

der die beiden Teilchen umgebenden Wassermoleküle bedingt sein. Im zweiten, dem Reorganisationsschritt, nähern sich die Farbstoffionen auf einen Abstand von ca. $(3 - 4)\cdot10^{-10}$ m. Die endgültige Orientierung der Ionen im Dimer könnte der von Bergmann und O'Konski[90] vorgeschlagenen Struktur entsprechen:

- Die Ionen liegen flach mit parallelen Molekülachsen aufeinander
- Die geladenen Aminogruppen befinden sich auf einander entgegengesetzten Seiten, so daß die Coulombabstoßung minimal wird.

Diese Struktur steht im Einklang mit Röntgenstrukturanalysen von Farbstoffen im festen Zustand[111,112], die eine säulenförmige Struktur von "gestackten" Teilchen mit einem intermolekularen Abstand von $(3 - 4)\cdot10^{-10}$ m ergaben.

Dieser zweite Reaktionsschritt ist mit einer weiteren, sehr viel größeren Volumenabnahme verbunden. Durch die Dimerisierung verkleinert sich die für die Ausbildung der Wassercluster mit der erhöhten Struktur verantwortliche Molekülloberfläche. Dadurch wechseln Wassermoleküle aus diesem stärker strukturierten Bereich mit dem höheren Volumen/Oberflächen-Verhältnis in den strukturlosen Bereich. Dieses sogenannte Schmelzen der "icebergs" hat die oben erwähnte positive Entropieänderung sowie eine negative Volumenänderung zur Folge.

Zum tieferen Verständnis des Mechanismus der Selbstassoziationsreaktionen von Farbstoffen in wäßriger Lösung und dabei speziell auch der Rolle des Lösungsmittels Wasser in diesen Prozessen könnten Experimente mit anderen Lösungsmittelzusätzen, zum Beispiel höheren Alkoholen (strukturbildend) und Harnstoff (strukturbrechend), dienen. Solche Messungen sind bereits bei Normaldruck durchgeführt worden[10,29,31], Hochdruckuntersuchungen sind jedoch bis jetzt nicht bekannt.

Literaturverzeichnis

1. B. Pullman, "Molecular Association in Biology", Academic Press, New York, 1968
2. D.G. Duff und C.H. Giles in "Water - A Comprehensive Treatise", Ed. F. Francks, Vol. 4, Plenum Press, New York, 1975
3. E. Coates, J. Soc. Dyers and Col. 85, 355 (1969)
4. O.G. Petersen, S.A. Tucchio, B.B. Snavely, Appl. Phys. Lett. 17, 245 (1970)
5. L. Costantino, O. Ortano, R. Sartorio, L. Silvestri, V. Vitagliano, Adv. Mol. Rel. and Inter. Proc. 20, 191 (1981)
6. V. Vitagliano, L. Costantino, N. Staiano, O. Ortano, S. Wurzburger, Adv. Mol. Rel. and Inter. Proc. 12, 251 (1978)
7. P. Mukerjee und K. Ghosh, J. Am. Chem. Soc. 92, 6419 (1970)
8. V. Vitagliano, O. Ortona, L. Costantino, S. Del Gaudio, C. Della Volpe, G. Guarino, R. Sartorio, Adv. Mol. Rel. and Inter. Proc. 21, 189 (1981)
9. K. Suzuki und M. Tsuchiya, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 967 (1971)
10. B.H. Robinson, A. Löffler, G.Schwarz, J.C.S. Faraday I 69, 56 (1973)
11. B.H. Robinson, A. Seelig-Löffler, G. Schwarz, J.C.S. Faraday I 71, 815 (1975)
12. G.G. Hammes, Adv. Protein Chem. 23, 1 (1968)
13. G. Scheibe, Angew. Chem. 50, 212 (1937)
14. S.E. Sheppard, Proc. Roy. Soc. (London) A82, 256 (1909)
15. F. Stegner, Ann. Phys. Chem. 33, 577 (1888)
16. E. Braswell, J. Phys. Chem. 72, 2477 (1968)
17. S.F. Mason, J. Soc. Dyers and Col. 84, 604 (1968)
18. K. Vetter und J. Bardeleben, Z. Elektrochem. 61, 135 (1957)

19. P.J. Hillson, R.B. McKay, Trans Faraday Soc. 61, 374 (1965)

20. C. Robinson, H.E. Garratt, Trans. Faraday Soc. 35, 771 (1939)

21. V. Vitagliano in "Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry", Ed. E. Wyn-Jones, D. Reidel, Dordrecht 1975

22. D. Pörschke und F. Eggers, Eur. J. Biochem. 26, 490 (1972)

23. U. Gaarz und H.D. Lüdemann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 607 (1976)

24. W. Spencer und J.R. Sutter, J. Phys.Chem. 83, 1573 (1979)

25. H.J. Li und D.M. Crothers, Biopolymers 8, 217 (1969)

26. G.G. Hammes und C.D. Hubbard, J. Phys. Chem. 70, 1615 (1966)

27. G. Schwarz und W. Balthasar, Eur. J. Biochem. 12, 461 (1970)

28. W. Inaoka, S. Harada, T. Yasunaga, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 1701 (1978)

29. T.G. Dewey, P.S. Wilson, D.H. Turner, J. Am. Chem. Soc. 100, 4550 (1978)

30. D.H. Turner, G.W. Flynn, S.K. Lundberg, L.D. Faller, N. Sutin, Nature 239, 215 (1972)

31. T.G. Dewey, D.A. Raymond, D.H. Turner, J. Am. Chem. Soc. 101, 5822 (1979)

32. N.S. Isaacs, "Liquid Phase High Pressure Chemistry", Wiley-Interscience, New York, 1981

33. S.D. Hamann in "High Pressure Physics and Chemistry", Ed. R.S. Bradley, Vol. 2, Academic Press, New York, 1963

34. S.D. Hamann in "Modern Aspects of Electrochemistry", Ed. J.O'M. Bockris und E.B. Conway, Plenum Press, New York, 1974

35. S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill, New York, 1941

36. M.G. Evans, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 31, 875 (1935)

37. P. Drude und W. Nernst, Z. Phys. Chem. 15, 79 (1894)

38. M. Born, Z. Phys. 1, 45 (1920)

39. I.R. Krichevsky, Acta phys. chim. U.R.S.S. 8, 181 (1938)

40. W.J. LeNoble, J. Chem. Education 44, 729 (1967)

41. M. Eigen, Z. Phys. Chem. NF 1, 176 (1954)

42. H. Strehlow und W. Knoche, "Fundamentals of Chemical Relaxation", Verlag Chemie, Weinheim, 1977

43. P. Debye, Trans. Electrochem. Soc. 82, 265 (1942)

44. M. v.Smoluchowski, Z. Phys. Chem. 92, 129 (1918)

45. R.M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc. 80, 5059 (1958)

46. M. Eigen, W. Kruse, G. Maass, L. DeMaeyer, Progr. Reaction Kinetics 2, 287 (1964)

47. G.W. Castellan, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 898 (1963)

48. J.O'M. Bockris und A.K.N. Reddy "Modern Electrochemistry", Vol. 1, Plenum Press, New York, 1972

49. R.M. Noyes, Progr. Reaction Kinetics 1, 129 (1961)

50. M. Eigen und L. DeMaeyer in "Technique of Organic Chemistry" Vol. 8, Part 2, Ed. A. Weissberger, Wiley-Interscience, New York, 1963

51. G.H. Czerlinski, "Chemical Relaxation", Marcel Dekker, New Yoek, 1966

52. C.F. Bernasconi, "Relaxation Kinetics", Academic Press, New York, 1976

53. G.W. Hoffman, Rev. Sci. Instrum. 42, 1643 (1971)

54. T.G. Dewey, P.H. Turner, Adv. Mol. Rel. and Inter. Proc. 13, 331 (1978)

55. K. Heremans in "High Pressure Chemistry", Ed. H. Kelm, D. Reidel, Dordrecht, 1978

56. K. Heremans, J. Snauwaert, J. Rijkenberg, Rev. Sci. Instrum. 51, 806 (1980)

57. R. van Eldik, D.A. Palmer, R.Schmidt, H. Kelm, Inorg. Chim. Acta 50, 131 (1981)

58. M. Sasaki, F. Amita, J. Osugi, Rev. Sci. Instrum. 50, 1104 (1979)

59. K.R. Brower, J. Am. Chem. Soc. 90, 5401 (1968)

60. K. Heremans, F. Ceuterick, J. Rijkenberg, Rev. Sci. Instrum. 51, 252 (1980)

61. J. Wenzel, Dissertation, Bochum 1980

62. E.H. Carnevale und T.A. Litovitz, J. Acoust. Soc. Am. 30, 610 (1958)

63. E.F. Caldin, M.W. Grant, B.B. Hasinoff, F.A. Tregolan, J. Phys. E: Sci. Instr. 6, 349 (1973)

64. A.D. Yu, M.D. Waissbluth, R.A. Grieger, Rev. Sci. Instrum. 44, 1390 (1973)

65. A. Jost, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 300 (1974)

66. R. Doss, R. van Eldik, H. Kelm, Poster auf dem "Fast Reactions in Solution" Discussion Group Meeting, Cardiff, 1981

67. O. Zinke, H. Brunswig "Lehrbuch der Hochfrequenztechnik" Springer Verlag, Berlin, 1965

68. E. Meyer und R. Pottel, Physikalische Grundlagen der Hochfrequenztechnik", Vieweg, Braunschweig, 1969

69. W. Pfeiffer, "Impulstechnik", Hanser Verlag, München, 1976

70. G.W. Hoffman, Dissertation, Braunschweig, 1972

71. M. Eigen und L. DeMaeyer in "Techniques of Chemistry", Vol. 6, Ed. G.G. Hammes, Wiley-Interscience, New York, 1974

72. G. Schwarz, Rev. Mod. Phys. 40, 206 (1968)

73. R. Brouillard, J.C.S. Faraday I 76, 583 (1980)

74. A.K. Ghosh, Z. Phys. Chem. NF 94, 161 (1975)

75. D.C. Wigfield, J. Chem. Education 59, 27 (1982)

76. C. Josefiak, Dissertation, Bochum 1978

77. E. Rabinowitch und L. Epstein, J. Am. Chem. Soc. 63, 69 (1941)

78. P. Mukerjee, A.K. Ghosh, J.Am. Chem. Soc. 92, 6403 (1970)

79. A.K. Ghosh, P. Mukerjee, J. Am. Chem. Soc. 92, 6408 (1970)

80. K.G. Liphard, Rev. Sci. Instrum. 50, 1089 (1979)

81. D. Pörschke, Rev. Sci. Instrum. 47, 1363 (1976)

82. A. Jost, Habilitationsschrift, Bochum 1976

83. K.G. Liphard, Dissertation, Bochum 1977

84. J.F. Holzwarth in "Techniques and Applications of Fast Reactions in Solution", Ed. W.J. Gettins und E. Wyn-Jones, D. Reidel, Dordrecht 1978

85. W. Frisch, A. Schmidt, J.F. Holzwarth, R.Volk in "Techniques and Applications of Fast Reactions in Solution", Ed. W.J. Gettins und E. Wyn-Jones, D. Reidel, Dordrecht 1978

86. J.F. Holzwarth, Vortrag auf der "Bunsentagung", Ulm 1982

87. H.H. Grünhagen, Biophysik 10, 347 (1973)

88. R.M. Reich und J.R. Sutter, Anal. Chem. 49, 1081 (1977)

89. C.Y. Tzung, Anal. Chem. 39, 390 (1967)

90. K. Bergmann und C.T. O'Konski, J. Phys. Chem. 67, 2169 (1963)

91. R.W. Horobin und L.B. Murgatryd, Stain Tech. 44, 297 (1969)

92. M. Koizumi und N. Mataga, J. Am. Chem. Soc. 76, 614 (1954)

93. V. Vitagliano und L. Costantino, J. Phys. Chem. 74, 197 (1970)

94. K. Fujiki, C. Iwanaga, M.Koizumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 35, 185 (1962)

95. L.P. Gianneshi und T. Kurucsev, J.C.S. Faraday II 70, 1334 (1974)

96. H. Jacobi, H. Kuhn, Z.Elektrochem. 66, 46 (1962)

97. L.H. Adams, J. Am. Chem. Soc. 53, 3769 (1931)

98. R.E. Gibson, J. Am. Chem. Soc. 57, 284 (1935)

99. P. Engels, Dissertation, Karlsruhe 1970; P. Engels und G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 1239 (1972)

100. W. Ohling, Diplomarbeit, Bochum 1978

101. W. Ohling und G.M. Schneider, J. Chem. Thermodynamics 11, 1203 (1979)

102. P. Jeschke und C. Josefiak, J. Chem. Thermodynamics 11, 511 (1979)

103. A.T.J. Hayward, Brit. J. Appl. Phys. 18, 965 (1967)

104. A.T.J. Hayward, J. Phys. D 4, 951 (1971)

105. G.S. Kell und E. Whalley, Phil. Trans. A258, 565 (1965)

106. R.A. Fine und F.J. Millero, J. Chem. Phys. 59, 5523 (1973)

107. A.K. Ghosh, J. Am. Chem. Soc. 92, 6415 (1970)

108. W.W. Robertson, S.E. Babb, F.A. Matson, J. Chem. Phys. 26, 367 (1957)

109. E.H. Braswell und J. Lary, J. Phys. Chem. 85, 1573 (1981)

110. H. Dunken und D. Schmidt, Z. Chem. 11, 349 (1962)

111. D.C. Philips, Acta Cryst. 9, 237 (1956); D.C. Philips, F.R. Ahmed, W.H. Barnes, Acta Cryst. 13, 365 (1960)

112. C. Mattia, L. Mazzarella, R. Puliti, V. Vitagliano, unveröffentlichte Ergebnisse (aus [8])

113. N. Desrosiers, J.E. Desnoyers, Can. J. Chem. 54, 3800 (1976)

114. K.E. Bett und J.B. Cappi, Nature 207, 620 (1965)

115. R.A. Horne und D.S. Johnson, J. Phys. Chem. 70, 2182 (1966)

116. K. Tödheide in "Water - A Comprehensive Treatise " Ed. F. Franks, Vol. 1, Plenum Press, New York 1972

117. B. Owen, R.C. Miller, C.E. Milner, H.L. Cogan, J. Phys. Chem. 65, 2065 (1961)

118. M.P. Heyn, C.U. Nicola, G. Schwarz, J. Phys. Chem. 81, 1611 (1977)

119. F. Garland und S.D. Christian, J. Phys. Chem. 79, 1247 (1975)

120. D.D. Kasarda, Biochem. Biophys. Acta 217, 535 (1970)

121. L. Werblan, A. Rotowska, S. Mine, Elektrochim. Acta 16, 41 (1971)

122. M. Eigen, Plenary Lecture Proc. 7th Int. Conf. Coordination Chemistry, Stockholm 1962, Butterworth, London 1963

123. E. Morild, Adv. Protein Chem. 34, 93 (1981)

124. A. Ben-Naim, "Hydrophobic Interactions", Plenum Press, New York 1980

125. W. Kauzmann, Adv. Protein Chem. 14, 1 (1959)

126. G. Némethy und H.A. Scheraga, J. Phys. Chem. 66, 1773 (1962); J. Chem. Phys. 36, 3401 (1962)

127. H.S. Frank und M.W. Evans, J. Chem. Phys. 13, 507 (1945)

128. J.L. Kavanau,"Water and Solute-Water Interactions", Holden-Day, San Francisco 1964

129. D. Eisenberg und W. Kauzmann, "The Structure and Properties of Water", Oxford 1969

130. R.A. Horne (Ed.), "Water and Aqueous Solutions", John, New York 1972

131. F. Franks (Ed.), "Water - A Comprehensive Treatise", Plenum Press, New York 1972

132. H.S. Frank und W.-Y. Wen, Disc. Faraday Soc. 24, 133 (1957)

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider danke ich sehr herzlich für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit und seine stets gewährte Unterstützung bei der Bewältigung aller anfallenden Probleme.

Herrn Prof. Dr. F. Stuhl danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Abteilungsangehörigen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Weerd Ohling

26.11.1952	geboren in Emden Vater: Weerd Ohling Mutter: Antje Ohling, geb. Jürgens
1959 - 1963	Besuch der Volksschule in Emden
1963 - 1971	Besuch des Gymnasiums für Jungen, Emden
13. 5.1971	Abitur
1.7.1971-31.12.1972	Bundeswehrdienst
WS 1972/73 - SS 1976	Chemiestudium an der Georg-August--Universität Göttingen
3. 2.1976	Diplomvorprüfung
seit WS 1976/77	Fortsetzung des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
27. 7. 1978	Diplomhauptprüfung, Thema der Diplomarbeit: "V^E- und pVT-Messungen an flüssigen Systemen bei hohen Drücken"
seit dem 1. 9.1980	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum

DER DRUCKER - Buscheystraße 138 - 4630 Bochum - Tel. (02 34) 70 41 16